



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD STOR  
C891 .C87 1803  
Arrestmethodeën der orgaenisch-chemische



24503290293

73 -

**ARBEITSMETHODEN**  
**FÜR**  
**ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN.**

---

**DRITTE AUFLAGE.**





*Albert C. Brauerford.*

ARBEITSMETHODEN  
FÜR  
ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN

EIN HANDBUCH  
FÜR CHEMIKER, MEDIZINER UND PHARMAZEUTEN

VON

PROF. DR. LASSAR-COHN  
KÖNIGSBERG I. PR.

DRITTE, VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 131 ABBILDUNGEN IM TEXT.

HAMBURG UND LEIPZIG  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS

1903.

Erste Auflage 1890.  
Zweite Auflage 1893.

YNA 981:1 YNA 1

---

Alle Rechte für Text und Figuren, insbesondere das Recht der Übersetzung vorbehalten.

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



20  
C 67  
1953

## Vorwort zur ersten Auflage.

---

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene muß aus vielen von ihnen den Eindruck gewinnen, als ob der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen, die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas Einfacheres geben, als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester —, wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, daß nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, daß die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verlaufe.

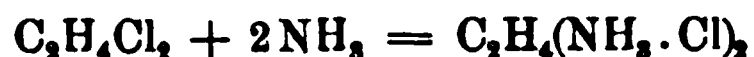
Daß die organische Chemie die Aufgabe hat, ebensogut möglichst quantitativ zu arbeiten, wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und daß es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im großen organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, daß Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne daß bekannt geworden ist, wo vielleicht 90% des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstossen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinander wirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschließen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1:1 bis etwa 1:4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schließliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einfluß sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

HOFMANN<sup>1</sup> hatte konstatiert, daß bei Einwirkung eines Überschusses weingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid, salzsaures Äthylendiamin nur in einer Ausbeute von etwa 5% neben komplizierter zusammengesetzter Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur 0—120° vor sich geht.

KRAUT<sup>2</sup> fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, daß bei Einwirkung von 2½—3 Mol. Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur untergeordnete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des gleichzeitig gebildeten Salmiaks bis 73% stieg. Nun kann nach ihm die Einwirkung nach folgenden drei Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien verlaufen:



Da nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Auftreten von Salmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes aber die Bildung von 54,04 oder 72,05% vom Äthylenchlorid an Salmiak erfordert, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich gebildete Äthylendiamin wenigstens größtenteils weiter verändert worden.

Außerdem hatte KRAUT noch beobachtet, daß das aus Äthylenchlorid und 2 Mol. Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozeß teilweise nach folgender Gleichung verläuft:



Es ist zu erwarten, daß der so gebildete Salmiak bleibt aber nur soweit erhalten, wie die Gegenwart des Weingeistes sein Auskrystallisieren bewirkt, im anderen Falle, bei Anwendung von wässrigem Ammoniak, tritt bei Abdampfen seine Salzsäure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak weniger flüchtige Äthylenbase. Es giebt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak mit Äthylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak nebeneinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes Äthylenchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin, andererseits Diäthylendiamin erzeugt. Je größer die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, je mehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurücktreten.

KRAUT verwendete deshalb auf 1 Mol. Äthylenchlorid etwa 18 Mol. weingeistiges Ammoniak von 33% Ammoniakgehalt, welche Mischung er fünf Minuten im Einschlußrohr auf 115—120° erhitzte, und erhielt so 127,6% vom Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95% der theoretisch möglichen Ausbeute.

In neuerer Zeit sind einige spezielle Werke erschienen, welche eine Zusammenstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körper gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich größtenteils mit der Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Litteraturen, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine größere

Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen im speziellen Teile ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art, wie das Sublimieren, Nitrieren, Reduzieren, Sulfonieren an Körpern irgend welcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Spezialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Litteratur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln, bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Litteraturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zur Zeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend und trägt dazu bei, den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i./Pr., im Mai 1890.

**Der Verfasser.**



## Vorwort zur dritten Auflage.

---

Ich vor fast 20 Jahren den Entschluß faßte, die Arbeitsmethoden zu ordnen, bedurfte es jahrelanger Überlegung zur Auffindung des Weges, sich das Material in übersichtliche Form bringen ließe. Die vor- dritte Auflage hat wiederum bedeutende Abänderungen gegenüber den früheren zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfahren. Weiter haben zahl- zwischen erschienene Arbeiten und das ausgiebige Heranziehen der Literatur den Umfang des Buches sehr vergrößert. Hinsichtlich der Methoden ist die Patentlitteratur von ganz besonderem Werte für die praktischen Laboratorien, weil zahlreiche in diesen in einem Einzelfalle Verfahren zu allgemeiner Brauchbarkeit erst in der Technik haben einge- führt werden können. Ich hoffe, aus den vielen Einzelangaben all- manches Gemeinsame herauszuschälen, wozu sich Anfänge bereits im Buche finden.

Hilfe der Inhaltsverzeichnisse jedes einzelnen Abschnittes ist das Auf- finden geeigneten Arbeitsmethoden gegen früher sehr erleichtert, zum Teil erst ermöglicht. Man kann nunmehr bei der beabsichtigten Ver- wendung eines Materials, abgesehen von den allgemeinen Angaben, im be- stimmten Inhaltsverzeichnis meist eine oder mehrere ähnliche Verbindungen finden, und die auf diese letzteren angewandten Methoden sinngemäß an- wenden.

Ratschläge zur Verbesserung des Buches und Zusendung von Vorschlägen für Druckfehler mit neuen oder verbesserten Arbeitsmethoden werde ich dankbar sein.

Die erste Auflage ist eine französische, von der zweiten eine eng- lische Übersetzung erschienen.

München, im April 1903.

**Der Verfasser.**

# Inhaltsübersicht.

## Allgemeiner Teil.

	Seite
<b>Ausschütteln</b> . . . . .	3
Der Scheidetrichter und sein Ersatz S. 3. — Schüttelmaschinen S. 5. — Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen S. 6. — Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten S. 8. — Ausschütteln warmer Flüssigkeiten S. 9. — Weitere allgemeine Mitteilungen S. 10. — Beschaffenheit und Verhalten von zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten S. 12. — Extrahieren von Flüssigkeiten unter Verwendung von Rückflusskühlern nebst Abdichten der Apparate S. 14.	
<b>Bäder</b> . . . . .	17
Wasserbäder S. 17. — Ölbäder und Metallbäder S. 19. — Trockene Bäder S. 20.	
<b>Destillation</b> . . . . .	20
Die einfache Destillation nebst Kühlvorrichtungen S. 20. — Fraktionierte Destillation S. 23. — Thermometer S. 24. — Fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsätzen (Siederöhren) S. 28. — Rückflusskühler S. 33. — Destillation im Wasserdampfstrom S. 36. — Destillation mit überhitztem Wasserdampf S. 37. — Fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom S. 40. — Destillation in einem Strom von Alkohol- oder Ätherdampf S. 40. — Trockene Destillation S. 40. — Verhalten von Salzen bei der trockenen Destillation S. 44. — Destillation im luftverdünnten oder luftleeren Raume S. 47. — Die Luftpumpen S. 48. — Sicherheitsvorrichtungen S. 51. — Manometer (Vakuummeter) S. 52. — Destillationskolben S. 54. — Die Vorlagen S. 56. — Fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume S. 57. — Abhaltung der Feuchtigkeit S. 61. — Die Tiefe des Minderdrucks während der Destillation nach Regulirung des Vakuums S. 61. — Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts S. 62. — Destillation unter Überdruck S. 65.	
<b>Dialyse</b> . . . . .	67
<b>Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren</b> . . . . .	69
<b>Einschlussröhren</b> . . . . .	72
Vermeiden übermäßigen, sowie Erhöhung des Drucks S. 73. — Bestimmung des Drucks S. 74. — Versuchsanstellung im kleinen S. 75. — Wiederöffnen der Röhren S. 75. — Auffangen entweichender Gase S. 77. — Entleeren der Röhren S. 77. — Erhitzen der Röhren S. 78. — Die Entwicklung von Chlorgas und Ammoniakgas im Einschlussrohr S. 79. — Umgehen des Gebrauchs der Einschlussröhren S. 83. — Methoden zum Vermeiden des Platzens von Einschlussröhren S. 83.	
<b>Entfärben und Klären von Flüssigkeiten</b> . . . . .	89
Entfärben durch Tierkohle S. 89. — Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art S. 90. — Schweflige Säure S. 90. — Entfärben durch Fällungsmittel S. 91. — Das Klären von Flüssigkeiten S. 93. — Kieselgur S. 93.	
<b>Filtrieren und Abpressen von Niederschlägen</b> . . . . .	95
Das Abhebern S. 95. — Die Trichter S. 95. — Filtration unter Minderdruck	

# Inhaltsübersicht des allgemeinen Teils.

	Seite
96. — Heißwasser und Heißdampftrichter S. 98. — Eistrichter S. 100. — Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter S. 100. — Kolieren S. 101. — Auswaschen der Niederschläge S. 102. — Das Abpressen der Niederschläge S. 103. — <b>Krystallisation (Aussalzen)</b> . . . . .	104
Die Lösungsmittel S. 105. — Auswahl der Lösungsmittel S. 106. — Näheres über einzelne Krystallisationsmittel. Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure S. 106. — Aceton, Äther S. 107. — Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol S. 109. — Benzol, Chloroform, Eisessig S. 115. — Naphtalin, Nitrobenzol, Petroläther S. 117. — Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol S. 119. — Ameisensäure, Äthylbenzoat, Epichlorhydrin S. 119. — Schweflige Säure S. 120. — Gewinnung der Krystalle aus den Lösungen und Mutterlaugen, sowie das Umkrystallisieren S. 127. — Krystallisation nahestehender Derivate S. 131. — Aussalzen S. 133.	
<b>Lösungs- und Verdünnungsmittel</b> . . . . .	135
Art des Lösungsmittels S. 136. — Menge des Lösungsmittels S. 141. — Lösungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel S. 141. — Weitere Extraktionsmittel S. 143. — Organische Lösungsmittel und anorganische Körper S. 145.	
<b>Molekulargewichtsbestimmungen</b> . . . . .	147
Die Grundlagen der drei Methoden S. 148. — Anwendung der Methoden S. 149. — Methode von A. W. Hofmann zur Gasdichtebestimmung im luftverdünnten Raume S. 149. — Methode von Viktor Meyer zur Gasdichtebestimmung durch Luftverdrängung S. 151. — Methoden von Beckmann zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode und nach der Siedemethode S. 153. — Das Thermometer S. 153. — Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung S. 156. — Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung nach Beckmann S. 164. — Einrichtung und Beschickung eines für die Methode geeigneten Apparates S. 165. — Neuere Form des Apparats S. 169. — Siederohr und Rückfluß S. 171. — Apparat mit Luftmantel S. 173. — Beschreibung des Siedeapparats S. 174. — Füllung des Apparats, Heizung, Einführung von Lösungsmittel und Substanz S. 175. — Konstanz der Temperatur und Beschaffenheit des Lösungsmittels S. 176.	
<b>Schmelzpunktbestimmung</b> . . . . .	180
Grundlagen der Methoden S. 180. — Apparate zur Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen S. 181. — Korrektur der Thermometer S. 181. — Füllungsmaterial der Bäder S. 184. — Der eigentliche Schmelzpunkt S. 184. — Das Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen S. 185. — Schmelzpunktbestimmungen von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen S. 187.	
<b>Schmelzpunktbestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen</b> . . . . .	190
Methode von Siwoloboff S. 190. — Methode von Schleiermacher S. 191.	
<b>Sublimation</b> . . . . .	196
Einfachste Formen der Sublimation S. 196. — Sublimation unter Durchleiten eines Gasstromes S. 197. — Apparate mit Wasserkühlung S. 198. — Sublimation im luftverdünnten Raum S. 199. — Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts S. 200.	
<b>Trocknung des Siedeverzugs und Überschäumens von Flüssigkeiten</b> . .	201
<b>Trocknen fester Körper, sowie Vakuumkonzentration und Entwässern von Flüssigkeiten nebst Trocknung von Gasen und Trennung von Gasgemischen</b>	203
Exsiccatoren S. 204. — Vakuumexsiccatoren S. 206. — Eindampfen im Vakuum S. 206. — Verhalten der zu trocknenden Substanzen S. 209. — Entwässern von Flüssigkeiten S. 210. — Spezielles über die Entwässerungsmittel S. 211. — Entfernen des Wasserdampfs sowie einzelner Gase aus Gemischen S. 212.	



**Spezieller Teil.**

Selt

**Acylieren, Benzenylieren, Oximieren u. s. w. . . . . 21**

Acylieren S. 221. — Acylieren in Gegenwart von Pyridin S. 222. — Acylieren in Gegenwart von Kaliumkarbonat und Natriumäthylat S. 226. — Acetylieren S. 228. — Essigsäureanhydrid S. 228. — Eisessig und Essigsäure S. 232. — Thioessigsäure S. 232. — Acetylchlorid S. 233. — Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen S. 234. — Benzoylieren S. 234. — Benzoylchlorid S. 234. — Nitrobenzoylchlorid S. 238. — Benzoessäureanhydrid S. 238. — Benzolsulfochlorid S. 239. — Toluolsulfochlorid S. 241. — Formylieren S. 241. — Laktylieren S. 241. — Allgemeines über die Darstellung diacylierter Verbindungen aus Amiden S. 242. — Benzal- und Benzylidenverbindungen S. 244. — Benzalverbindungen S. 244. — Benzylidenverbindungen S. 246. — Säuren und Dinitrochlorbenzol S. 247. — Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. s. w. S. 248. — Hydroxylaminderivate, Oxime S. 248. — Semikarbazid-derivate, Semikarbazone S. 250. — Semioxamazid S. 253. — Amidoguanidin-derivate S. 254. — Phenylhydrazin (Hydrazone). (Bromphenylhydrazin, Parahydrazinodiphenyl.) S. 254. — Bromphenylhydrazin S. 257. — p-Hydrazinodiphenyl S. 257. — Nahestehende Derivate von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit Pikrinsäure u. s. w. S. 258. — Pikrinsäure S. 258. — Styphninsäure S. 259.

**Alkali-Schmelzen . . . . . 261**

Schmelzapparate S. 262. — Allgemeines über den Verlauf des Prozesses S. 263. — Oxydations- und Reduktionswirkung in der Schmelze S. 264. — Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis S. 266. — Ätzkali- und Ätznatronwirkungen S. 267. — Partielles Verschmelzen S. 269. — Verschmelzen von Amidosäuren S. 272. — Verschmelzen von Nitroverbindungen S. 277. — Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen S. 277. — Wirkung der Fäulnis S. 278.

**Bromieren . . . . . 280**

Die Beschaffenheit des Broms S. 281. — Anwendungsweisen des Broms S. 282. — Abwägen von Brom. (Verhalten gegen Kautschuk.) Entfernung von überschüssig zugesetztem Brom aus Reaktionsgemischen. Entfernung von Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen S. 283. — Einwirkung flüssigen Broms S. 285. — Brom in Dampfform S. 287. — Bromwasser S. 289. — Brom in Lösungsmitteln S. 291. — Verschiedenheit der Erfolge je nach den angewandten Lösungsmitteln S. 294. — Brom in statu nascendi S. 295. — Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen S. 297. — Bromierung nahestehender Derivate S. 301. — Bromieren in Gegenwart von Bromüberträgern S. 303. — Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid S. 304. — Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid S. 304. — Jod S. 306. — Schwefel, Schwefelsäure S. 306. — Zinkchlorid S. 308. — Weitere Bromierungsmittel S. 308. — Bromkalk S. 308. — Bromkupfer S. 309. — Bromphosphor S. 310. — Brom und Phosphor S. 310. — Phosphorpentabromid S. 315. — Phosphortribromid S. 317. — Phosphorchlorobromid S. 319. — Bromwasserstoffsäure S. 319. — Kalium-(Natrium-)Hypobromit S. 321. — Einführung von Brom an die Stelle von Chlor und Jod S. 323. — Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen S. 324.

**Chlorieren . . . . . 326**

Darstellung des Chlorgases S. 327. — Anwendungsweisen des Chlors S. 329. — Abwägen des Chlors. Entfernen von überschüssig zugesetztem Chlor S. 329. — Entfernen der Chlorwasserstoffsäure S. 331. — Einwirkung von Chlorgas S. 332. — Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern S. 344. — Antimon-

Antimonpentachlorid S. 345. — Eisen, Eisenchlorid S. 346. — Jod S. 347. — Schwefel S. 347. — Phosphorpentachlorid S. 347. — Zinkchlorid. Zinn S. 348. — Weitere Chlorierungsmittel S. 349. — Acetylchlorid S. 349. — Antimonpentachlorid S. 349. — Chlorige Säure S. 352. — Chlorkalk und Unterchlorige Säure. (Substitutions- und Additionsprodukte) S. 352. — Chromoxychlorid. Cyanurchlorid S. 357. — Kupferchlorür. (Kupferpulver) S. 358. — Phosgen S. 362. — Phosphorxychlorid S. 362. — Phosphorpentachlorid S. 364. — Phosphortrichlorid S. 377. — Salzsäure S. 377. — Schwefelchlorür S. 380. — Schwefeltetrachlorid S. 381. — Sulfurylchlorid S. 382. — Sulfuryloxychlorid S. 383. — Thionylchlorid S. 385. — Einführung von Chlor an die Stelle von Brom und Jod S. 386.	
<b>Jodieren</b> . . . . .	388
Das Allgemeinverhalten des Jods bei Jodierungen S. 389. — Entfernen eines Überschusses von Jod S. 390. — Die für Jodierungen verwendeten Lösungs- und Oxydationsmittel S. 390. — Bleioxyd S. 391. — Jodsäure S. 391. — Quecksilberoxyd S. 392. — Salpetersäure S. 393. — Schwefelsäure S. 393. — Jodieren in neutralen und alkalischen Lösungen S. 395. — Jodieren in saurer Lösung S. 397. — Jodieren in Gegenwart von Boraxlösung S. 397. — Anwendung von Jod in statu nascendi S. 397. — Jodierung mittels Addition von Jod an ungesättigte Verbindungen S. 400. — Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern (?) S. 404. — Aluminiumjodid. Eisenchlorid. Eisenjodür S. 405. — Phosphor S. 405. — Weitere Jodierungsmittel S. 409. — Chlorjod S. 409. — Kupferjodür. (Kupferpulver) S. 410. — Jodphosphonium S. 410. — Jodsäure S. 411. — Jodstickstoff S. 411. — Jodwasserstoffsäure S. 412. — Interjodige Säure S. 415. — Einführung von Jod an die Stelle von Brom und Chlor S. 415. — Aluminiumjodid. Bortrijodid. Calciumjodid S. 416. — Kaliumjodid S. 416. — Natriumjodid S. 417. — Jodwasserstoffsäure S. 418. — Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen S. 418.	
<b>Jodieren</b> . . . . .	420
Chromhyperfluorid S. 421. — Fluorsilber S. 421. — Fluorwasserstoffsäure S. 422. — Flußssaures Kalium S. 425.	
<b>Austauschbarkeit der Halogene in den Verbindungen und die Darstellung gemischt halogenisierter Körper</b> . . . . .	425
Die Austauschbarkeit der Halogene und ihr verschiedenes Verhalten auch nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind S. 426. — Brom- und chlorhaltige Verbindungen S. 430. — Brom- und jodhaltige Verbindungen S. 432. — Chlor- und jodhaltige Verbindungen S. 433.	
<b>Darstellung von Salzen und Alkaloiden nebst der Zerlegung der Salze in Säuren und Basen u. s. w.</b> . . . . .	437
Überführung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und organischen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen S. 437. — Das Verhalten organischer Säuren- und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen S. 439. — Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen S. 440. — Abscheidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen S. 442. — Verhalten einzelner Säuren in besonderen Fällen S. 443. — Überführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren und Reindarstellung von Basen auf diesem Wege S. 444. — Gewinnung von Basen aus Salzlösungen S. 446. — Abscheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form S. 449. — Phosphormolybdänsäure. Phosphorwolframsäure. Silicowolframsäure S. 449. — Ferrocyanwasserstoffsäure. Ferricyanwasserstoffsäure S. 451. — Rhodanwasserstoffsäure S. 451. — Verbindungen von Basen und Alkaloiden mit Salzen S. 452. — Verhalten und Analyse der Salze. Löslichkeit und Abscheidung der Salze aus ihren	

Lösungen S. 453. — Bestimmung der Löslichkeit von Salzen S. 454. — Bestimmung des Krystallwassergehalts von Salzen S. 456. — Salze und Doppelsalze mit anorganischen Basen und die quantitative Bestimmung der Base in ihnen S. 456. — Aluminiumsalze S. 457. — Ammoniumsalze S. 458. — Antimonsalze S. 459. — Bleisalze S. 459. — Bariumsalze S. 460. — Calciumsalz S. 463. — Cadmiumsalze S. 464. — Chromsalze S. 465. — Eisensalze S. 465. — Goldsalze S. 466. — Kaliumsalze S. 468. — Kobalt-  
salze S. 471. — Kupfersalze S. 471. — Lithiumsalze S. 473. — Magnesium-  
salze S. 474. — Mangansalze S. 474. — Natriumsalze S. 475. — Nickelsalze  
S. 479. — Palladiumsalze S. 479. — Platinsalze S. 479. — Quecksilbersalze  
S. 483. — Silbersalze S. 483. — Strontiumsalze S. 485. — Thalliumsalze  
S. 485. — Uransalze S. 485. — Wismutsalze S. 485. — Zinksalze S. 486. —  
Zinnsalze S. 487. — Darstellung von Alkaloiden S. 488.

**Diazotieren** . . . . . 495

Diazotieren aromatischer Körper S. 497. — Salpetrige Säure S. 500. — Natriumnitrit S. 503. — Weitere Diazotierungsmethoden S. 505. — Verfahren für schwieriger zu diazotierende Amidverbindungen S. 506. — Verhalten nitrierter Amine und nitrierter Diamine S. 506. — Verhalten von Diaminen und Benzidin S. 509. — Darstellung fester Diazosalze S. 512. — Amylnitrit S. 513. — Sulfosaure Diazosalze S. 515. — Nitrosulfosaure Diazosalze S. 516. — Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Säure S. 517. — Disulfosaure Diazosalze S. 518. — Diazotripelsalze S. 519. — Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas S. 520. — Diazotieren aliphatischer Amidverbindungen S. 521.

**Estergewinnung und Ätherifizierung der Phenole** . . . . . 524

Allgemeinverhalten der Ester S. 526. — Estergewinnung aus Säure und Alkohol S. 527. — Estergewinnung aus Säureanhydriden und Alkohol oder Alkoholat S. 528. — Estergewinnung aus Säurechloriden und Alkohol oder Alkoholat S. 530. — Estergewinnung mittels wasserentziehender Mittel S. 537. — Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, ätherschwefelsauren Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylsulfat S. 556. — Ätherschwefelsaure Salze S. 565. — Ätherphosphorsäure S. 565. — Dimethylsulfat S. 566. — Ester anorganischer Säuren S. 569. — Schlussbemerkungen S. 576.

**Kondensation** . . . . . 578

Kondensationsmittel S. 583. — Verstärkung der Wirkung der Kondensationsmittel S. 584. — Acetylchlorid S. 586. — Aluminium und Aluminiumamalgam S. 586. — Aluminiumchlorid S. 587. — Ameisensäure S. 605. — Ammoniak S. 606. — Ammoniumvanadinat S. 608. — Antimontrichlorid S. 609. — Bariumhydroxyd S. 609. — Benzotrichlorid S. 610. — Blausäure S. 610. — Borsäure S. 610. — Calciumchlorid S. 612. — Chlorkohlenoxyd S. 613. — Diäthylamin S. 613. — Eisen S. 617. — Eisenchlorid S. 619. — Eisessig S. 622. — Essigsäureanhydrid S. 623. — Fluorbor S. 625. — Kalium S. 625. — Kaliumacetat S. 626. — Kaliumbisulfat S. 627. — Kaliumcyanid S. 628. — Kaliumhydroxyd S. 629. — Kaliumkarbonat S. 632. — Kalkmilch S. 634. — Magnesiumchlorid S. 634. — Kupfer S. 635. — Kupferchlorür S. 635. — Natrium S. 637. — Natriumamalgam S. 639. — Natriumacetat S. 639. — Natriumäthylat S. 643. — Natriumhydroxyd S. 648. — Natriumkarbonat S. 655. — Natriummethylat S. 655. — Natronkalk S. 656. — Oxalsäure S. 656. — Perchlorameisensäureester S. 658. — Phosphoroxychlorid S. 659. — Phosphorpentachlorid S. 662. — Phosphorsäureanhydrid S. 662. — Phosphortrichlorid S. 664. — Pyridin S. 664. — Salzsäure S. 664. — Schwefel S. 676. — Schwefelsäure S. 677. — Silber S. 693. — Thionyl-

# Inhaltsübersicht des speziellen Teils.

	Seite
Chlorid S. 695. — Zink S. 695. — Zinkchlorid S. 697. — Zinkoxyd S. 708. — Zinkstaub S. 709. — Zinntetrachlorid S. 710.	
Chlorieren . . . . .	717
Nitrieren aromatischer Körper außer Amidokörpern S. 724. — Nitrieren nahestehender Derivate S. 746. — Salpeter und Schwefelsäure S. 750. — Salpetrige Säure S. 756. — Nitrieren mit Dämpfen von Salpetersäureanhydrid (?) S. 758. — Nitrieren durch Oxydation von Nitrosokörpern S. 758. — Nitrieren von Aminbasen S. 759. — Nitrieren acylierter, benzenylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidoderivate S. 770. — Verhalten der Diazokörper gegen Salpetersäure und salpetrige Säure S. 783. — Nitrieren aliphatischer Körper S. 785.	
Chlorieren . . . . .	791
Anwendung von Lösungsmitteln S. 791. — Allgemeines über Oxydationswirkungen S. 792. — Ammoniumpersulfat S. 798. — Amylnitrit S. 799. — Arsensäure S. 800. — Azobenzol S. 803. — Bariumpermanganat S. 803. — Bariumsuperoxyd S. 804. — Bleinitrat S. 805. — Bleioxyd S. 805. — Bleisuperoxyd S. 806. — Braunstein S. 810. — Brom S. 822. — Bromsäure S. 828. — Chlor S. 828. — Chloranil S. 829. — Chlorjod S. 830. — Chloralkali S. 831. — Chlorsäure S. 832. — Chromsäure S. 832. — Chromylchlorid S. 836. — Eisenacetat S. 838. — Eisenchlorid S. 839. — Eisenoxydhydrat S. 843. — Eisenoxydsulfat S. 843. — Hydroxylamin S. 844. — Jod S. 844. — Kaliumchlorat S. 845. — Kaliumferricyanid S. 846. — Kaliumhydroxyd S. 850. — Kaliumjodat S. 851. — Kaliummanganat S. 851. — Kaliumperchlorat S. 853. — Kaliumperkarbonat S. 854. — Kaliumpermanganat S. 854. — Kaliumpersulfat S. 870. — Kaliumpyrochromat S. 872. — Kupferacetat S. 875. — Kupferlösung, alkalische S. 876. — Kupferchlorid S. 878. — Kupferoxyd S. 878. — Kupfersulfat S. 879. — Kupfersuperoxyd S. 880. — Luft und Sauerstoff S. 881. — Natriumhypobromit S. 886. — Natriumhypochlorit S. 887. — Natriumpyrochromat S. 892. — Natriumsuperchromat S. 895. — Natriumsuperoxyd S. 895. — Natronkalk S. 896. — Nitrobenzol und andere Nitrokörper S. 897. — Ozon S. 900. — Platinchlorid S. 901. — Quecksilberacetat S. 901. — Quecksilberchlorid S. 903. — Quecksilbernitrat S. 903. — Quecksilberoxyd S. 903. — Salpetersäure S. 905. — Salpetrige Säure S. 912. — Schwefelsäure S. 914. — Silberacetat S. 926. — Silbernitrat S. 926. — Silberoxyd S. 926. — Silbersulfat S. 928. — Silbersuperoxyd S. 928. — Stickstofftetroxyd S. 928. — Sulfomonopersäure S. 929. — Wasserstoffsuperoxyd S. 932. — Zinkpermanganat S. 936. — Zinnchlorid S. 936.	
Chlorieren . . . . .	942
alkoholische Kalilauge S. 942. — Aluminium und Aluminiumamalgam S. 945. — Ameisensäure S. 950. — Arsenige Säure S. 950. — Blei S. 952. — Chromoxydul S. 953. — Eisen S. 953. — Eisensalze S. 961. — Formaldehyd S. 965. — Hydroxylamin S. 965. — Jodphosphor S. 966. — Jodwasserstoffsäure S. 966. — Kupfer S. 974. — Lävulinsäure S. 974. — Magnesium S. 974. — Natrium S. 974. — Natriumamalgam S. 988. — Natriumhydrogensulfat S. 1000. — Natriummethylat S. 1001. — Oxalsäure S. 1002. — Palladiumwasserstoff S. 1003. — Phenylhydrazin S. 1005. — Phosphor S. 1008. — Phosphorige Säure S. 1009. — Phosphorpentasulfid S. 1010. — Phosphortrisulfid S. 1010. — Schwefel S. 1011. — Schwefelsesquioxyd S. 1012. — Schwefelwasserstoff S. 1015. — Schweflige Säure S. 1023. — Traubenzucker S. 1026. — Zink S. 1028. — Zinkamalgam S. 1031. — Zinkstaub S. 1031. — Zinn S. 1058. — Zinnchlorür S. 1064.	
Chlorieren . . . . .	1077
Schwefelsäure S. 1079. — Monohydratische Schwefelsäure S. 1092. — Ver-	

dünnte Schwefelsäure S. 1093. — Bisulfate S. 1095. — Polysulfate S. 1096. — Pyrosulfate S. 1098. — Die Gewinnung der Sulfosäuren aus den Reaktionsgemischen S. 1098. — Sulfuryloxychlorid S. 1101. — Intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze S. 1104. Schweflige Säure und ihre Salze S. 1107. — Äthionsäureanhydrid und -chlorhydrin S. 1124.	
<b>Trennung isomerer sowie sonstiger nahestehender Verbindungen . . . . .</b>	<b>1126</b>
Trennung mittels Sulfonierens S. 1128. — Trennung von Gemischen von Säuren S. 1130. — Trennung von Gemischen von Basen 1134. — Trennung isomerer u. s. w. Nitrokörper S. 1141. — Trennung von Phenolen und nahestehenden Alkoholen S. 1145.	
<b>Verseifen von Estern und Cyaniden . . . . .</b>	<b>1149</b>
A. Ester S. 1149. — Wasser sowie Lösungen neutraler und schwach saurer Salze S. 1152. — Alkalien S. 1156. — Säuren S. 1166. — Aluminiumchlorid S. 1171. — B. Cyanide S. 1173. — Alkalien S. 1178. — Säuren S. 1179.	
<b>Über Elementaranalyse, sowie Nachweis und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in Kohlenstoffverbindungen und das Veraschen organisierter Stoffe . . . . .</b>	<b>1186</b>
Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten S. 1187. — A. Trocknen und Mischen der Substanz S. 1188. — B. Verbrennen der Substanz S. 1189. — Bestimmung von Wasserstoff allein S. 1194. — Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper S. 1195. — Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen S. 1195. — Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper S. 1196. — Elementaranalyse halogenhaltiger Körper S. 1198. — Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper S. 1199. — Verfahren zur selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwicklung bei Elementaranalysen S. 1199. — Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege S. 1201. — Bestimmung des Stickstoffs, qualitativ S. 1205; nach Dumas S. 1207; nach Kjeldahl S. 1212; nach Will-Varrentrapp S. 1220. — Bestimmung der Halogene und des Schwefels S. 1222. — Veraschen organisierter Stoffe S. 1231.	
<b>Register . . . . .</b>	<b>1238</b>

## Titelabkürzungen der Zeitschriften.

---

- A. Pth.* = Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.  
*Am. Ch.* = American Chem. Journal.  
*Ann.* = Annalen d. Chemie.  
*Ann. Ch. Ph.* = Annales de Chimie et de Physique.  
*Ar.* = Archiv der Pharmacie.  
*B.* = Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.  
*B. Par.* = Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.  
*C.* = Chemisches Centralblatt.  
*Ch. N.* = Chemical News.  
*Ch. Z.* = Chemiker-Zeitung.  
*Cr.* = Comptes rendus de l'Académ. des sciences.  
*D. R.-P.* = Deutsches Reichs-Patent.  
*J. B.* = Jahresberichte ü. d. Fortschr. d. Chem.  
*J. Ch.* = Journal of the Chemical Society.  
*J. pr. Ch.* = Journal f. prakt. Chem.  
*M. Ch.* = Monatshefte f. Chem.  
*P. Ar.* = Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie.  
*Z.* = Zeitschr. f. physiolog. Chemie.  
*Z. A.* = Zeitschr. f. analyt. Chem.  
*Z. B.* = Zeitschr. f. Biologie.  
*Z. Ch.* = Zeitschr. f. Chemie.  
*Z. P.* = Zeitschr. f. physik. Chem.

Die Titel der außerdem benutzten Zeitschriften sind in den Citaten an  
ei und leicht erkennbar angeführt.

# Allgemeiner Teil.





# Ausschütteln.

*Der Scheidetrichter und sein Ersatz.*

*Schüttelmaschinen.*

*Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.*

*Emulsionen.*

*Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.*

*Beschaffenheit und Verhalten der zum Ausschütteln dienenden Agentien.*

*Selbstthätiges Ausschütteln unter Verwendung von Rückflusskühlern nebst Abdichten der Apparate.*

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

## Der Scheidetrichter und sein Ersatz.

Als Apparat für Ausschüttelungen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten dient in den meisten Fällen der mit einem Ablasshahn versehene Scheidetrichter.

SCHIFF<sup>1</sup> empfiehlt nun, anstatt seiner Cylinder mit Hahn und Stopfen von 400 mm Länge und 60 resp. 30 mm Durchmesser zu nehmen, in denen man eine große Anzahl chemischer Operationen neben dem Ausschütteln ausführen, auch das Verhältnis zwischen der zu extrahierenden Flüssigkeit und dem Extraktionsmittel genau beurteilen kann. Letzteres erreicht Verfasser dadurch, daß er sowohl die auszuschüttelnde Lösung, wie auch die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit in einen graduierten gewöhnlichen Cylinder gießt, und sie erst hernach in den Scheidetrichter gießt. Er umgeht hierdurch die Notwendigkeit eines besonderen Apparats.

In Fällen, in denen es wünschenswert ist, keinen Hahn am Scheidetrichter zu haben, wird man sich des KAHLBAUMSchen<sup>2</sup> Tropftrichters bedienen können. Bei ihm ist an Stelle des Hahnes auf das Ablaufrohr C, welches bei c<sup>2</sup> zu einem massiven Stab ausgebildet ist, ein Gehäuse D aufgeschliffen. Der massive Teil des Ablaufrohres hat zwei rechtwinklig gebogene Kanäle c<sup>3</sup> und c<sup>4</sup>. Das aufgeschliffene Gehäuse D hat oben eine becherförmige Erweiterung d und in

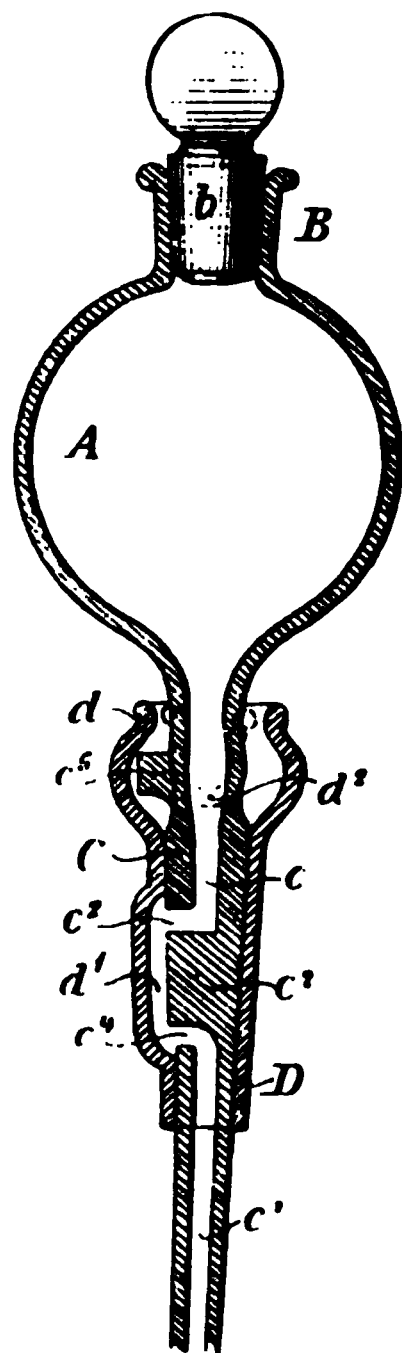
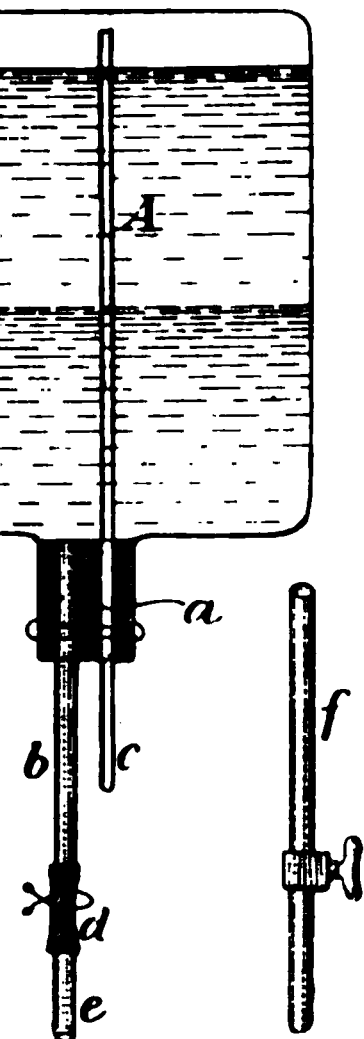


Fig. 1. Scheidetrichter nach KAHLBAUM.

<sup>1</sup> Ann. 261. 255. — <sup>2</sup> B. 32. 509.

konischen Teil eine Längsrinne  $d^1$ . Wenn die Rinne  $d^1$  mit den  $c^3$  und  $c^4$  in Verbindung steht, so entleert sich der Trichter. Ist dagegen die Verbindung von  $d^1$  mit  $c^3$  und  $c^4$  unterbrochen, so ist der Trichter geschlossen. Um das Abfallen des Gehäuses  $D$  vom Ablaufrohr zu verhindern, befindet sich unter dem Gehäuse ein kurzes Stück Gummischlauch. Der Becher  $d$  dient einesteils als Handhabe beim Drehen des Gehäuses  $D$ , anderenfalls soll er ein Lösungsmittel aufnehmen für den Fall, daß sich das Gehäuse an der Schliffstelle festgesetzt hat.



Ersatz für Scheidetrichter.

Eine ganz brauchbare Ersatzvorrichtung für Scheidetrichter beschreibt HOLDE<sup>1</sup>, welche man sich aus den im Laboratorium stets vorhandenen Gerätschaften in kurzer Zeit zusammensetzen kann.

Der Apparat zeichnet sich also durch einen geringen Anschaffungspreis aus. Weiter bietet er die Möglichkeit, Scheidevorrichtungen in beliebiger GröÙe herzustellen, ohne daß erst, wie beim gewöhnlichen Scheidetrichter, einmalige oder wiederholte Überführung der zu trennenden Flüssigkeiten in ein zweites Gefäß erforderlich wird. Außerdem kann man beliebig erwärmen, ja sogar kochen, ohne ein Springen, wie beim Einfüllen von heißen Flüssigkeiten in den Scheidetrichter, befürchten zu müssen.

Ist das Abspringen des Stopfens beim Schütteln infolge Drucks der Flüssigkeiten, welches bei Scheidetrichtern manchmal vorkommt, zu vermeiden, da die Luft durch  $c$  austreten kann.

Durch den Kork  $a$  eines beliebigen Gefäßes  $A$  (Flasche, Kochkolben etc.) führt man das mit der Mündung des Korkes abzuschneidende Ablaufrohr  $b$  und ein zum Boden des Gefäßes reichende Luftzuführungsrohr  $c$ . Das Rohr  $b$  ist bequem zur Abfüllung der zu trennenden Flüssigkeiten mit dem Quetschhahn  $d$  und dem Rohre  $e$  verbunden. Bei Substanzen, welche Kautschuk angreifen, ist statt des Rohres  $b$  mit Quetschhahnvorrichtung ein Glashahn einzufügen. Das Rohr  $c$  ist oben, d. h. in der Nähe des Gefäßbodens, eingezogen. Wenn nötig, wird der Stopfen durch Bindfaden sicher am Hals der Flasche befestigt. Das so vorbereitete Gefäß wird nun zwecks Mischung der Flüssigkeiten bei geschlossenem Quetschhahn  $d$  mit dem Becher nach unten geschüttelt. Hat man einen Kochkolben als Gefäß benutzt, so kann man die Flüssigkeiten natürlich vorher auch stark anwärmen, wenn man nicht mit Äther etc. ausschütteln will. Dann wird das Gefäß in einer gebildeten auch für das Schütteln selbst günstigen Stellung behufs allerer Trennung der beiden Flüssigkeiten auf einen Dreifuß oder Stativ gesetzt und der Ruhe überlassen. Nach erfolgter Trennung der Schichten lassen sich die Flüssigkeiten nacheinander ab.

**Schüttelmaschinen.**

Für das Durchschütteln der Flüssigkeiten hat man auch für Laboratorien geeignete Schüttelmaschinen mit Wasserantrieb, oder, wenn es sich um größere Mengen handelt, mit Heißluftmotorantrieb construiert. Selbstverständlich wird das in ihnen durchgeschüttelte nachträglich in Scheidetrichter gebracht. Wir geben hier zwei solche Vorrichtungen in der Abbildung wieder, wie sie z. B. von KÄHLER und MARTINI, Berlin, geliefert werden. Die Betriebskraft des ersten liefert die Wasserleitung. Durch *B* wird das Leitungswasser in die RABESche Turbine *A* geleitet, welche den Antrieb des eigentlichen Schüttelapparats besorgt. Die Flasche *C* wird in ihrem Lager durch einen Lederriemen festgehalten.

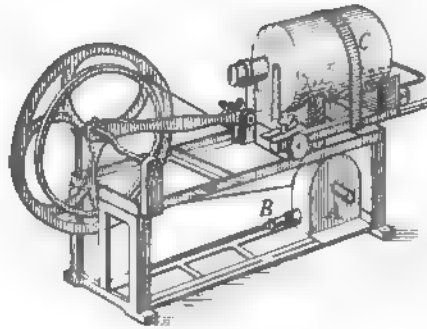


Fig. 3. Schüttelmaschine mit Turbinenantrieb.

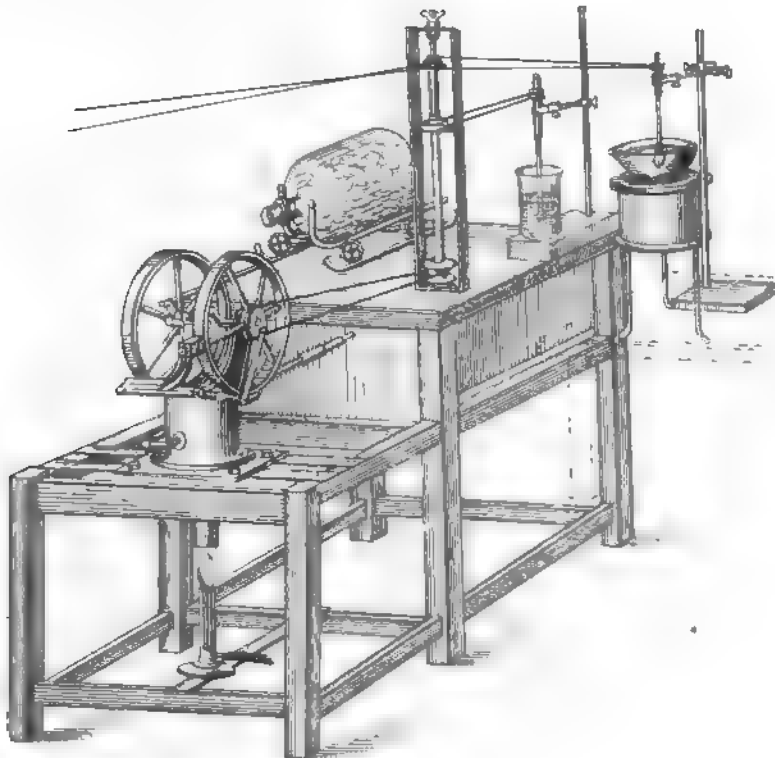


Fig. 4. Schüttelmaschine mit Heißluftmotorantrieb.

SAUER<sup>1</sup> hat dann einen Apparat konstruiert, der gestattet, größere

<sup>1</sup> B. 28. 569.

Quantitäten Flüssigkeiten zu schütteln. Die kleine, weitverbreitete RABESche Turbine kann dazu nicht als Kraftquelle dienen, weil ihre Kraft nur zum Schütteln von etwa 500 ccm Flüssigkeit ausreicht.

Er wählt als Kraftquelle die bisher in Laboratorien zu wenig bekannten Heißluftmotoren nach HENRICI, die als Heißluftmaschinen absolut gefahrlos sind; geheizt werden sie mit Gas-, Petroleum- oder Spiritusbrennern. Der Heißluftmotor Grösse 2 ist, wie viele Versuche ergeben haben, im stande, eine Flasche bis zu 6 l Flüssigkeit kräftig zu schütteln, daneben 6—10 WITTSche Centrifugalrührer, von denen wir zwei mit abgebildet sehen, in rasche, rotierende Bewegung zu versetzen, ferner eine Centrifuge, Mühle etc. zu treiben.

Die Anordnung geht aus der Abbildung hervor: Mit dem einen Rade des Motors steht in direkter Verbindung das Schüttelwerk, d. h. ein Wagen, der auf Schienen läuft, in den die Flaschen beliebiger Grösse eingespannt werden. Die Wirkung ist selbst bei einer Quantität von 6 l eine ausserordentlich kräftige. Will man eine Anzahl Flaschen geringeren Inhalts schütteln, so werden diese in einen in verschiedene Teile abgefächerten Kasten von Holz gelegt. Der letztere wird fest eingespannt. Von dem zweiten Rade des Motors aus führt eine Tribschnur zu dem Spindelhalter, von dem aus die verschiedenen Rührwerke etc. getrieben werden. In dem Tische ist ein grosser verbleiter Kasten enthalten, der das Kühlwasser für den Motor enthält.

### **Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.**

Man bedient sich in fast allen Fällen folgender Flüssigkeiten zum Ausschütteln: Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Petroläther, Phenol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol. Auch gewöhnlicher Alkohol kann sehr verwendbar sein.

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche fast stets eine wässrige Lösung ist, und in dem Extraktionsmaterial hängt es ab, wieviel mal das Ausschütteln zu wiederholen ist. So extrahierte HERB<sup>1</sup> die angesäuerte Lösung einer Tetrahydroterephthalsäure dreissigmal mit Äther. Im allgemeinen wird man gut thun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt Ausgeschüttelten auf dem Uhrglase zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Der vielverwendete Äther löst sich übrigens selbst in 10 Teilen Wasser, während z. B. ein Teil Schwefelkohlenstoff 492 Teile davon für seine Lösung beansprucht. Diese Zahlen haben für unseren Zweck nur einen approximativen Wert, da ja nicht Wasser, sondern Salzlösungen ausgeschüttelt werden, und die Löslichkeit in letzteren eine jedenfalls abweichende ist. Immerhin sind die Zahlen der Beachtung nicht unwert. Dem Verfasser will es scheinen, daß der Essigester in Rücksicht auf seine Unlöslichkeit fast den Vorzug vor dem gewöhnlichen Äther verdient. Erstens gehen nämlich sehr viele Substanzen weit leichter in ihn, als in Äther über, und zweitens löst er sich im Verhältnis zum Äther in salzhaltigen Flüssigkeiten so wenig, daß er bei

<sup>1</sup> Ann. 258. 46.

nachheriger Destillation fast vollständig wiedergewonnen werden kann, wodurch sein teurerer Preis ausgeglichen wird. Dabei ist noch von der Zeitersparnis infolge seiner größeren lösenden Kraft ganz abgesehen, wenn es sich um schwierig durch Ausschütteln gewinnbare Substanzen handelt.

Lassen sich Körper wässerigen Lösungen durch Ausschütteln nur schwer entziehen, so kann es vorteilhaft sein, die Lösung vor dem Ausschütteln möglichst einzudampfen, falls sie dieses überhaupt verträgt, um die zu extrahierende Flüssigkeitsmenge zu vermindern. Ein in solchem Falle aber beinahe immer anwendbarer, und dazu bequemerer Weg zur Erleichterung des Ausschüttelns besteht jedoch im Sättigen der auszuschüttelnden Lösung mit Kochsalz oder einem noch leichter in Wasser löslichen Salze. Folgendes sei uns ein Beispiel hierfür.

Beim Schütteln von essigsäurehaltigem Wasser<sup>1</sup> mit Essigester verteilt sich die vorhandene Säure dem Volumen nach gleichmäßig in beiden Flüssigkeiten. Ist aber ersterem, also der verdünnten Essigsäure, z. B. Magnesiumsulfat bis zur Sättigung hinzugefügt worden, so enthält nach dem Schütteln ein Volum Essigester viermal so viel Essigsäure, als ein Volum der jetzt stark salzhaltigen wässerigen Flüssigkeit. Wir sehen wie die anorganischen Salze die Löslichkeit von neben ihnen vorhandenen organischen Substanzen stark herabsetzen. Diesem „Aussalzen“ werden wir noch häufig begegnen.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit, oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer sturwandigen Flasche durcheinander, gießt nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter.

Man kann auf diesem Wege selbst aus Hölzern und ähnlichem ganz gut direkt Alkaloide ausschütteln. So erhielt SALZBERGER<sup>2</sup>, als er 1 kg einer mittelfein gepulverten Wurzel mit 300 g Ätzbaryt gut durchmischte und 500 ccm Wasser zugab, ein bequem mit Äther ausschüttelbares Gemisch und bei Anwendung von 5 kg Äther auf 1 kg Wurzel war nach dreimaligem Ausschütteln die Extraktion eine fast vollständige.

Das Cocaïn wird aus den getrockneten Blättern von Erytroxylon Coca, einem tief im Innern Perus und Bolivias heimischen und dort kultivierten Strauch gewonnen. Nachdem der Wert des Cocaïns für die Augenheilkunde in der es jetzt ganz unersetzlich erscheint, erkannt war, wurden anfangs die trockenen Blätter zu seiner Reindarstellung nach Europa geschickt. Dabei machte man jedoch die unangenehme Erfahrung, daß ihr Cocaïngehalt, der anfangs 0,3 bis 0,6 % beträgt, bei dieser weiten Reise oft durch eine Art von Fäulnis völlig zerstört wird. So blieb denn nichts übrig, als das Cocaïn an Ort und Stelle, so gut es geht, aus den Blättern zu extrahieren, dessen völlige Reinigung dann in Europa erfolgen konnte. Statt 1000 kg Blätter hatte man jetzt höchstens 6 kg Rohcocaïn zu transportieren. PFEIFER verfährt dazu in der Art, daß die zerkleinerten Cocablätter mit verdünnter Natronlauge und Petroleum, an Stelle dessen man im Laboratorium Amylalkohol benutzen wird (siehe Seite 12), zwei Stunden in einem geschlossenen Gefäße durchgeschüttelt werden. Die Natronlauge, als starkes Alkali, macht

<sup>1</sup> D. R. P. 28064. — <sup>2</sup> Ar. 1890. 466.

das Cocaïn, das Alkaloid, aus seinen Verbindungen frei, welches sich seinerseits im Petroleum auflöst. Hernach wird das Petroleum (der Amylalkohol) von der wässerigen Flüssigkeit mit den Blättern getrennt und mit Salzsäure versetzt. Dadurch bildet sich das in Petroleum unlösliche salzsaure Cocaïn, welches sich daher auf diesen Säurezusatz ausscheidet. Es wird abfiltriert, getrocknet und als solches nach Europa versendet, wo es durch Umkrystallisieren in den Zustand völliger Reinheit übergeführt wird.

### Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten.

Wird durch das Schütteln die Flüssigkeit emulsionsartig, so daß sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugiebt, je nachdem die Probe im Reagenzglas entscheidet. In Fällen, in welchen Äther die Emulsion veranlaßt, hilft oft die Zugabe von Alkohol, wonach das Gemisch von Alkohol und Äther sehr bald klar obenauf schwimmt, wie denn überhaupt alkoholhaltiger Äther<sup>1</sup> in sehr vielen Fällen nach des Verfassers Erfahrungen dem alkoholfreien bei Extraktionen vorzuziehen ist. Geht also eine Substanz schwer in den Äther über, oder tritt Emulsionsbildung auf, so gießt man ein wenig Alkohol zum Gemisch und schüttelt von neuem.

Nach SCHRÖDER<sup>2</sup> erleichtert beim Ausschütteln mit Essigester die Zugabe von Kochsalz oder Ammonsulfat<sup>3</sup> zur wässerigen Lösung die Trennung der Schichten, andere empfehlen für den Zweck Chlorcalcium. Auch SCHULZE und LIKIERNIK<sup>4</sup> beseitigten, als es sich um Extraktion einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther handelte, die auftretende Emulsion durch Zugabe von festem Kochsalz.

Merkwürdigerweise ist hinwiederum die Zugabe von Äther andererseits manchmal im stande, wässerige Emulsionen aufzuheben; so teilen KRÄMER und SPILKER<sup>5</sup> mit, daß beim Auswaschen synthetisch gewonnener Schmieröle mit Wasser, ganz wie bei Schmierölen überhaupt, sich leicht Emulsionen bilden, die sich selbst nach tagelanger Ruhe in lauer Wärme nicht trennen, aber durch Zusatz von Äther überwunden werden.

Es giebt jedoch Flüssigkeiten, die sich infolge von Emulsionsbildung auf keine Art ausschütteln lassen; dahin gehören die meisten Tier- und Menschenharne, ganz gleich, ob man sie direkt, oder nach Zugabe von Säure oder Alkali auszuschütteln versucht. Es erstarren z. B. schwach angesäuerte Kaninchenurine beim Schütteln mit Äther öfters geradezu zu einer Gallerte.

Daher hat sich in den physiologisch-chemischen Laboratorien allmählich eine ganz bestimmte Praxis der Harnverarbeitung herausgebildet, die auch bei sonstigen zu Emulsionsbildungen Veranlassung gebenden Flüssigkeiten mutatis mutandis, nach des Verfassers Erfahrungen oft genug brauchbar ist.

Man dampft in ihnen also zur Entfernung des Wassers die Harne zuerst auf dem Wasserbade fast zur Trockne, und zieht den Rückstand mehrfach mit siedendem Alkohol aus. Das führt man in der Art aus, daß man auf letzteren Alkohol gießt, ihn in der offenen Porzellanschale auf dem Wasser-

<sup>1</sup> Z. 7. 162. — <sup>2</sup> Z. 3. 325. — <sup>3</sup> B. 28. 740. — <sup>4</sup> Z. P. 15. 147.

<sup>5</sup> B. 24. 2788.



bade ins Sieden geraten läßt, worauf man ihn in ein Becherglas abgießt. Dieses Extrahieren wiederholt man etwa viermal, worauf die Menge des Alkoholextraktes etwa das  $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen vom in Arbeit genommenen Urin betrage. (Das ungelöst bleibende besteht dann, wenn Urin das Ausgangsmaterial war, fast nur noch aus anorganischen Salzen.)

Der alkoholische, in ein Becherglas gegossene Extrakt klärt sich unter Absetzung von Verunreinigungen, oder entsprechend der Tierspezies und ihrer Ernährung von etwas Harnstoff, im Laufe von 24 Stunden so weit, daß er sich leicht filtrieren läßt, ja der von Kaninchen stammende setzt seine harzigen Bestandteile so fest an den Wänden des Gefäßes ab, daß die rötlich gefärbte alkoholische Lösung ohne weiteres von diesen völlig klar abgegossen werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit wird nun ihrerseits möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgerührt und nunmehr dieses wässrige Magma als solches, oder nach dem Ansäuern, resp. nach Zugabe von Alkali, auch wohl in jedem dieser drei Zustände, mit Äther, Essigester, Amylalkohol etc. ausgeschüttelt, ohne daß jetzt Emulsionsbildung zu befürchten wäre.

In eines dieser Lösungsmittel pflegen dann die Substanzen überzugehen, welche sich z. B. nach Verabreichung von Arzneimitteln oder Chemikalien an die Tiere in deren Körper bilden, um deren Gewinnung es sich zu handeln pflegt.

Nur um nicht die Vorstellung aufkommen zu lassen, daß diese fast ausschließlich angewendete Methode der Harnverarbeitung auch die einzig zum Ziele führende ist, sei noch ein anderes in einem Spezialfall angewendetes Verfahren hier angeführt. So konstatierten SCHMIEDEBERG und HIS<sup>1</sup> den Übergang von Pyridin  $C_5H_5N$  in Methylpyridylammoniumhydroxyd  $C_5H_5N<\begin{smallmatrix} OH \\ CH_3 \end{smallmatrix}$  — eine der merkwürdigsten im Tierkörper beobachteten Synthesen — auf dem Wege, daß sie den betreffenden Harn durch Zugabe von Bleiessig und Ammoniak einer oberflächlichen Reinigung unterzogen und vom Niederschlage abfiltrierten. Aus dem Filtrat entfernten sie den Überschuß des Bleis durch Schwefelsäure, worauf Kaliumquecksilberjodidlösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag hervorrief, der sich als das Doppelsalz der im Tierkörper entstandenen neuen Base erwies.

Ein weiteres, und zwar stets bei Emulsionen zum Ziele führendes Mittel, für welches aber in den Laboratorien der nötige Apparat leider oft nicht zur Verfügung steht, ist das Centrifugieren von Emulsionen. Die Centrifugalkraft bewirkt meist sehr rasch wieder die Trennung der beiden Flüssigkeiten entsprechend ihrem spezifischen Gewichte. So gelingt auf diesem Wege selbst die Wiederaufhebung der Emulsion, welche man bei starkem Schütteln von Harn mit Amylalkohol erhält, die sonst noch nach Wochen nicht eintritt.

### Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.

Sicherlich wird das Ausschütteln warmer Flüssigkeiten z. B. mit warmem Äther infolge von des letzteren größerer lösender Kraft rascher, als das Arbeiten mit kalten Flüssigkeiten zum Ziele führen. Dieses für den Großbetrieb empfohlene Verfahren,<sup>2</sup> demzufolge  $35^0$  warme alkalische Flüssigkeiten in Druckgefäßen mit Äther ausgeschüttelt werden sollen, kann wohl

<sup>1</sup> A. P'th. 22. 225. — <sup>2</sup> D. R. P. 95622.

mangels geeigneter Apparate und der großen Feuersgefahr nicht in Laboratorien zur Anwendung gelangen. Will man aber im Laboratorium warme Flüssigkeiten warm ausschütteln, so wird man sich des Amylalkohols (siehe S. 13) bedienen. Die mit der Hantierung mit warmem Äther verbundene Feuersgefahr ist auch Ursache, daß man niemals Flüssigkeiten, die mit Äther extrahiert worden sind, weil sie doch so reichlich von diesem gelöst enthalten, unter Abzügen auf Wasserbädern direkt abdampfen soll. Der Abzug wird sich bald mit Ätherdämpfen erfüllen und heftige Explosionen pflegen die schließliche Folge dieser Unvorsichtigkeit zu sein. Hat man solche Flüssigkeiten einzudampfen, so wird man deshalb, durch sie bevor man sie aufs Wasserbad setzt, so lange mittels des Gebläses einen Luftstrom jagen, bis dieser den Äther mit weggeführt hat. Es nimmt das nicht übermäßig viel Zeit in Anspruch. Ist die Flüssigkeitsmenge klein, so wird man sie anfangs auf ein siedendes Wasserbad, dessen Flamme man soeben gelöscht hat, setzen. Dessen Wärme genügt dann ebenfalls zur Verdunstung dieser geringen Menge Äther, worauf das eigentliche Eindampfen gefahrlos beginnen kann.

### Weitere allgemeine Mitteilungen.

Hat man wässrige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken — so giebt man in diese Kaliumhydroxyd, sei es in fester Form oder in Form einiger Tropfen Kalilauge. Vorsichtiger ist es, Natrium- oder Kaliumkarbonat oder Bikarbonat, bzw. Calciumkarbonat<sup>1</sup> zu verwenden. Sind in den Äther organische Säuren übergegangen, so entfernt man die neben diesen vorhandene Salzsäure resp. Essigsäure so, daß man die ätherische Lösung mit viel Wasser durchschüttelt. Dies nimmt dann die Salz-<sup>2</sup> resp. Essigsäure<sup>3</sup> fort. Schüttelt man jetzt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung z. B., so erhält man eine wässrige Lösung des gesuchten organischsauren Natriumsalzes, so gut wie frei von Natriumchlorid oder Acetat. Weit richtiger wird es aber sein, sich erforderlichen Falles zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung der Weinsäure und ähnlicher Säuren zu bedienen, die überhaupt nicht mit in den Äther übergehen.<sup>4</sup>

Vertragen ätherische etc. Ausschüttelungen nicht das Abdestillieren des Äthers, sei es in chemischer Beziehung, sei es weil Explosionsgefahr vorliegt, so entfernt man ihn durch einen starken Luftstrom, oder ist auch das nicht zuträglich, so läßt man ihn freiwillig, oder im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin verdunsten.

Läßt man z. B. auf eine alkalische Diazobenzollösung ein Oxydationsmittel wie Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat wirken, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$ , der anfangs Diazobenzolsäure<sup>5</sup> genannt worden ist. Es ist, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, das vierte mögliche Nitranilin, also dasjenige, bei dem die Nitrogruppe ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzt. Siehe das Nähere im

<sup>1</sup> B. 25. 3651. — <sup>2</sup> B. 24. 2583. — <sup>3</sup> B. 25. 950. — <sup>4</sup> A. Pth. 26. 242.  
D. R. P. 70813.

**Abschnitt „Nitrieren“.** Man entzieht es der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern, nach dessen Verdunsten es in Krystallen zurückbleibt. Diese Krystalle, die so durch Abdestillieren des Äthers gewonnen werden, verpuffen aber bereits, wenn die Temperatur des Wasserbads auf ca. 70° steigt. Es ist daher zur Vermeidung einer Explosion notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdunsten zu lassen.

Benutzt man, wegen der grossen in Anwendung kommenden Quantitäten Äther, diesen öfters zur Extraktion des gleichen Alkaloïds, so wird man ihn nach jedesmaliger Extraktion nicht destillieren, sondern ihm durch Schütteln mit verdünnter Säure, z. B. Schwefelsäure, das Alkaloid jedesmal entziehen, und so zur Neubenutzung tauglich machen. Schliesslich wird man dann die saure Lösung alkalisch machen, und nun aus ihr mit frischem Äther das Alkaloid endgültig ausschütteln, das man nach dem Abdestillieren dieses Äthers dann zugleich in recht reinem Zustande erhalten wird. Das hier speziell von Alkaloïden Gesagte kann natürlich auf alle alkalischen und sauren zu extrahierenden Substanzen übertragen werden.

Ist das in den Äther übergegangene Produkt mit den Ätherdämpfen sehr flüchtig, wie es z. B. BAMBERGER<sup>1</sup> beim Dekahydrochinolin fand, so destilliert man den Äther nicht direkt, sondern unter Benutzung eines geeigneten Aufsatzes (siehe Destillation) ab.

SALKOWSKI<sup>2</sup> fand, was auch noch mitgeteilt sein möge, daß Äther beim Ausschütteln Spuren von Natriumsalzen einzelner flüchtiger organischer Säuren aufnimmt.

Da der Fall nicht ausgeschlossen ist, daß sich die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit, z. B. Äther, von dem durch sie extrahierten nicht durch Destillation trennen läßt, etwa wegen zu nahe bei einander liegender Siedepunkte beider Substanzen, so sei hier die auf einem anderen Wege als dem der Destillation ausgeführte Trennung von Bromäthyl und Äther mitgeteilt. Natürlich wird sich das in dem betreffenden Falle einzuschlagende Verfahren ganz nach dem chemischen Verhalten des extrahierten richten müssen. Doch kann die hier folgende Methode in gewisser Weise immerhin als Anhaltspunkt dienen.

Stellt man also Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Äthylschwefelsäure dar, so entstehen neben dem Bromäthyl 7—9 Proz. Äthyläther, der sich des fast gleichen Siedepunktes halber durch fraktionierte Destillation nicht vom Bromäthyl trennen läßt. Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Äthyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt z. B. für die Darstellung von Nitrophenetol  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NO_2 \\ O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$  aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Äthergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert.

RIEDEL<sup>3</sup> erreicht nun diese somit nötige völlige Trennung des Äthers vom Bromäthyl auf dem Wege, daß er das Gemisch mit Schwefelsäure schüttelt, welche unter Erwärmen den Äther löst, ohne das Bromäthyl zu beeinflussen. Wegen der Wärmeentwicklung arbeitet man entweder in starkwandigen, geschlossenen Glasgefäßen, oder am Rückflusskühler.

<sup>1</sup> B. 23. 1144. — <sup>2</sup> Z. 9. 493. — <sup>3</sup> D. R. P. 52982.

## Ausschütteln

a 40 kg von Äther zu befreiendem Bromäthyl wird portionsweise Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gefügt und geschüttelt, worauf die Säure, in den aufgenommenen Äther spezifisch leichter geworden, an die Oberfläche steigt. Man gießt nun so lange unter Schütteln portionsweise weiter zu, bis dieselbe wieder ein größeres spez. Gew. hat als das warme Bromäthyl und infolge dessen zu Boden sinkt. Man verbraucht dazu etwa das der aufgenommenen Menge Bromäthyl gleiche Gewicht Schwefelsäure. Die Trennung erfolgt sodann im Scheidetrichter.

## Eigenschaften und Verhalten von zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten.

Wie nicht anders zu erwarten, ist die Löslichkeit der einzelnen Stoffe im Ausschüttelmateriale außerordentlich verschieden; so löst sich 1 Teil Hippursäure bei 20—25° in 200—270 Teilen mit Wasser gesättigtem Äther, während zu nur 16—22 Teile Essigester bedarf. BUNGE und SCHMIEDEBERG zeigen, daß man auf diesem Wege die Hippursäure von der Benzoesäure geradezu quantitativ trennen kann. Schüttelt man nämlich eine wässrige Lösung dieser beiden Säuren mit Petroläther aus, so geht in diesen nur die Benzoesäure, aber keine Spur Hippursäure über.<sup>1</sup> Und vom Hippursäure ist festgestellt<sup>2</sup> daß es aus alkalischer Lösung nur in Amylalkohol löslich ist, aber nicht von Äther, Benzol, Chloroform, Essigester oder Petroläther aufgenommen wird.

Die eingangs als zum Ausschütteln geeignet genannten Flüssigkeiten, wie sie der Handel liefert, zum Teil so wenig rein, daß ihre Beimengungen störend wirken können. Das gilt besonders vom Amylalkohol, über dessen Reinigung wir näheres gleich hier folgen lassen, weil er ein für viele Zwecke besonders geeignetes Ausschüttelungsmittel ist. Dagegen dient er im Vergleich zu den anderen hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten, die hauptsächlich viel als Krystallisationsmittel Verwendung finden, wenig zu einem anderen Zweck. Deshalb werden wir die Verunreinigungen, auf welche man bei ihm zu achten ist, erst im Kapitel Krystallisation besprechen, und uns mit ihnen wiederum ausführlich zu beschäftigen haben.

Der im Handel befindliche Amylalkohol enthält besonders Beimengungen, die bei der Extraktion sowohl saurer wie alkalischer Flüssigkeiten verharzen, und durch welche die Reindarstellung der in ihn übergegangenen Körper bedeutend erschweren können. Wie UDRANSKY<sup>3</sup> in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat, ist es hauptsächlich Furfurol, welches dem Alkohol diese unangenehme Eigenschaft erteilt, und dessen Entfernung ist nur so zu erreichen: Man überträgt den Alkohol in amylschwefelsaures Kalium über, dessen neuerdings geübte quantitative Darstellung wir im Abschnitt „Estergewinnung“ finden, und reinigt dieses durch mehrfaches Umkrystallisieren. Zerlegt man das Salz wieder durch 5stündiges Erwärmen im Wasserbade mit 10prozentiger Schwefelsäure,  $C_5H_{11} \cdot O \cdot SO_3H + H_2O = C_5H_{11} \cdot OH + H_2SO_4$ , hebt man den in Freiheit gesetzten Amylalkohol ab, entsäuert ihn durch Schütteln mit Calciumkarbonat und treibt ihn mit Wasserdämpfen über, so kommt

<sup>1</sup> A. Pth. 6. 237. — <sup>2</sup> Z. A. 21. 620. — <sup>3</sup> Z. 13. 248.

man nun zu einem Produkt, welches ohne jedwedes Bedenken zum Ausschütteln benutzt werden kann.

Er dient bekanntlich auch viel zur Gewinnung von Alkaloiden, namentlich jenen geringen Mengen, um die es sich in Vergiftungsfällen zu handeln pflegt. USLAR und ERDMANN<sup>1</sup> zeigten zuerst, dass die freien Pflanzenbasen in ihm, besonders wenn er im heißen Zustande zur Verwendung gelangt, meist sehr leicht löslich sind — da er erst bei 132° siedet, kann man mit ihm, im Gegensatz zum Äther, Schwefelkohlenstoff etc., ohne weiteres heiße wässrige Lösungen behandeln — und andererseits zeigten sie, daß eine amyalkoholische Lösung selbst an große Quantitäten Wasser, zumal wenn dieses alkalisch reagiert, nichts von dem Alkaloid abgibt. Da weiter aber die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, können hernach die Pflanzenbasen schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser ihm leicht und vollständig wieder entzogen werden, was ihre Reindarstellung gerade mit seiner Hilfe zu einer so bequemen macht (siehe S. 7, die Darstellung des Cocaïns).

Läßt sich das in ihn Übergegangene nicht durch Durchschütteln mit saurem oder alkalischem Wasser erhalten, so destilliert man ihn zur Gewinnung der in ihm gelösten Substanz aus einem Öl- oder Metallbad ab. Diese Operation führt man auch wohl im Vakuum aus.<sup>2</sup>

Die Brauchbarkeit des Phenols als Ausschüttelmittel wird in den Laboratorien weniger ausgenutzt, als sie es verdient. Dagegen scheint sie in der Technik eine größere Rolle zu spielen.

Wie BERNTHSEN<sup>3</sup> mitteilt, gewinnt man Methylenrot aus den Methylenblau-Mutterlaugen, indem man sie mit Phenol ausschüttelt. Aus der mit Alkohol und Äther versetzten Phenollösung fällt es dann als eine krystallinische Masse aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Auch Diazokörper<sup>4</sup> kann man mit Phenol ausschütteln. Versetzt man eine Lösung von 10 kg Anilin in 30 kg mit 100 l Wasser verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von 7,5 kg Natriumnitrit in 15 l Wasser, so läßt sich das entstandene salzsaure Diazobenzol mit Phenol ausschütteln. Zum ersten Ausschütteln verwendet man 30 kg, hernach noch dreimal je 10 kg Phenol. Diese Lösungen von Diazokörpern halten sich übrigens nur einige Tage. Nach dieser Zeit, oder sogleich beim Erwärmen, treten Umlagerungen unter Entweichen von Stickstoff ein.

Pyridin soll nach CREMER<sup>5</sup> zum Ausschütteln von Harn<sup>6</sup> dienen können. Es gelingt nach ihm auf diesem Wege, demselben viel Farbstoff zu

<sup>1</sup> Ann. 120. 121. — <sup>2</sup> B. 24. 513. — <sup>3</sup> Ann. 251. 5. — <sup>4</sup> D. R. P. 58001.

<sup>5</sup> Z. B. 36. 124.

<sup>6</sup> Anmerkung: Es sei gestattet, hier darauf hinzuweisen, daß Verfasser für die meist so vernachlässigte, weil von den Chemikern ganz mit Unrecht für schwer ersichtete Analyse des Harns, die doch sicher unter das organisch-chemische Arbeiten fällt, eine kaum 2 Bogen starke „Praxis der Harnanalyse“ herausgegeben hat, in welcher zugleich die künstliche, sehr einfache Herstellung der zu ihrer Erlernung nötigen pathologischen (von Kranken herstammenden) Harne im chemischen Laboratorium angegeben ist, so daß, auch ohne Beziehungen zu einem Krankenhause, völlige Sicherheit durch die hierzu erforderliche unbedingt nötige Übung in dieser Analyse erlangt werden kann.

entziehen, was manchmal von Interesse gegenüber den sonst für diesen Zweck brauchbaren Methoden, die ihn alle mehr als diese modifizieren, sein mag.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Alkohol zum Extrahieren von Flüssigkeiten, die viel Pottasche enthalten, dienen kann, indem er sich in diesen nicht löst, sondern auf ihnen obenauf schwimmt. Man wird also geeigneten Flüssigkeiten, die man mit ihm extrahieren will, absichtlich reichlich Pottasche zusetzen. So hat Verfasser<sup>1,2</sup> einer stark pottaschehaltigen Lösung, die neben dem Kaliumkarbonat viele organischsauren Kaliumsalze enthält, diese letzteren Kaliumsalze durch dreimaliges Ausschütteln mit Alkohol quantitativ zu entziehen vermocht. Das Verfahren ist vielleicht weiterer Ausdehnung fähig, weil Alkohol vieles (hier organischsaure Kaliumsalze) löst, das die anderen Extraktionsmittel allesamt nicht aufnehmen.

### Extrahieren von Flüssigkeiten unter Verwendung von Rückflusskühlern nebst Abdichten der Apparate.

Die Unbequemlichkeit des Schüttelns im Scheidetrichter hat man ohne mechanische Hilfskraft für kleine Mengen seit langem durch selbstthätige,

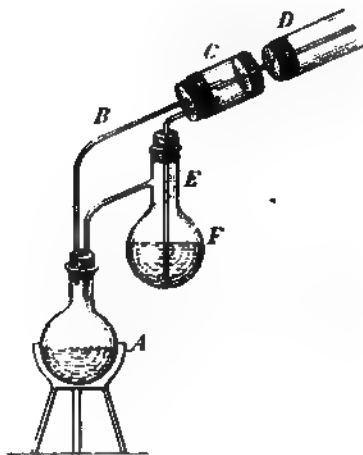


Fig. 5. Extraktionsapparat nach SCHWARTZ.



Fig. 6. Extraktionsapparat nach BYN.

kontinuierlich wirkende Apparate zu ersetzen gesucht, welche nur Rückflusskühler erfordern und zum Teil zugleich quantitativ arbeiten. Für kleinere Flüssigkeitsmengen kann hierzu z. B. der SCHWARTZsche Apparat dienen.

Im Kolben A wird der Äther z. B. zum Sieden gebracht, und geht dessen Dampf durch B nach dem Vorkühler C von besonderer, aus der Ab-

<sup>1</sup> B. 27. 1840. — <sup>2</sup> Z. 19. 564.



bildung zu ersehender Form, an den sich der eigentliche Kühler *D* anschliesst. Aus dem Vorkühler *C* läuft der verdichtete Äther durch eine am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündende Röhre *E* in den Rundkolben *F*, dessen seitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach *A* zurückführt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Sind kleinere Flüssigkeitsmengen quantitativ zu extrahieren, so bedient man sich des Apparats von VAN RYN.<sup>1</sup> Der Apparat ist zugleich so eingerichtet, daß man für die Extraktion einer Flüssigkeit die Wägung umgehen kann, indem an deren Stelle eine einfache Messung tritt. Er besteht aus einem weiten Glasrohr *A*, welches unten in ein schmäleres Röhrchen *B* endet, einem Rohre *C*, welches bei *a*, *b* und *c* eingeengt ist, und außerdem bei *c* 4 gleich große Löcher hat. Auf der Verengung bei *a* befindet sich ein Teilstrich, der von dem unteren Raume genau 20 ccm abteilt. Das Rohr *C* ruht mit angeschmolzenen Glasstückchen bei *e* und *f* im Rohre *A*. In das Rohr *C* wird ein Trichterrohr gehängt, welches fast bis auf den Boden von *C* reicht. Die Wirkung des Apparats ist nunmehr leicht verständlich. Die Flüssigkeit, welche extrahiert werden soll, wird mittels einer Pipette oder durch ein Trichterrohr in den Raum *x* gebracht. Die Ätherdämpfe, welche aus *K* aufsteigen, gehen durch *B*, erwärmen alsdann den Raum *x* und gehen weiter um *e*, bis in den Kühler *D*. Die Äthertropfen fallen in das Trichterrohr zurück, gehen durch die Flüssigkeit in *x*, sättigen sich dort mit einem Alkaloïd, Fett u. s. w., und steigen neben dem Trichterrohr in die Höhe, um durch die Löcher bei *c* wieder in das Kölbchen *K* hinunter zu fallen. Die Gewichtszunahme des leer gewogenen Kölbchens, nachdem die Extraktion beendet, der Äther aus ihm abgedunstet, und der Kolbeninhalt durch genügend langes Stehen im heißen Trockenschrank oder im Exsiccator, wasserfrei geworden ist, ergiebt die Menge der durch Extraktion aus der angewandten Flüssigkeit gewinnbaren Substanz.

Für größere Flüssigkeitsmengen sind derartige Apparate ebenfalls konstruiert worden, so von NEUMANN,<sup>2</sup> von TSCHERNIAK<sup>3</sup> und von HAGEMANN<sup>4</sup>. Des letzteren Abbildung, die wir in der Form, wie er am Stativ zu befestigen ist, PAUL ALTMANN-Berlin, N.W. verdanken, nebst seiner Beschreibung lassen wir hier folgen.

HAGEMANN bringt die zu extrahierende Flüssigkeit in den Behälter *A*, so daß sie denselben beispielsweise bis zum Niveau *a* anfüllt. Das Extraktionsmittel (gewöhnlich Äther) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch *R*<sub>2</sub> in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Öffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Verteilung in die zu extrahierende Flüssigkeit eintreten; sie kondensieren sich und steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Ätherschicht an, die, sobald sie die Höhe *b* erreicht hat, durch das Rohr *R*<sub>1</sub> selbstthätig in das Siedegefäß *B* zurückfließt.

Damit sich die Flüssigkeit in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Äthers erwärmen kann — dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur Folge haben, so daß außer der ätherischen Lösung auch wässrige Flüssigkeit in den Kolben *B* gelangen müsste — ist

<sup>1</sup> B. 28. 2387. — <sup>2</sup> B. 18. 3061. — <sup>3</sup> B. 25. 3651. — <sup>4</sup> B. 26. 1975.



### Ausschütteln.

nung einer Kühlschlange  $k$ , etwa von der in der Abbildung wieder-  
 1 Form, unerlässlich. Eine andere Kondensationsvorrichtung für etwa  
 üchtigenden Äther ist, wie die Erfahrung lehrt, vollkommen über-  
 a das Extraktionsgefäß  $A$  oben durch einen Kork, wenn auch nicht  
 h, so doch in einer eine größere Luftzirkulation verhindernden Weise  
 verschlossen werden kann, und daher der  
 Verlust durch verdunstenden Äther ein  
 minimaler ist.

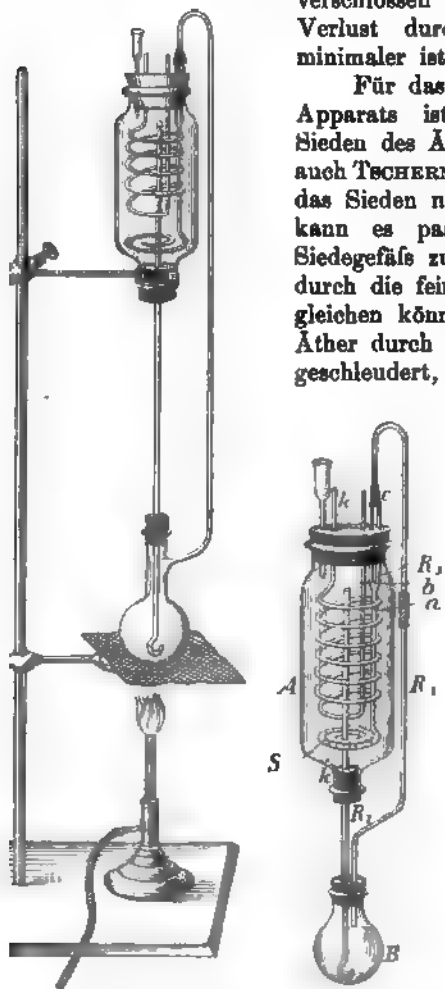
Für das ordentliche Funktionieren des  
 Apparats ist ein gleichmäßiges, ruhiges  
 Sieden des Äthers in  $B$  erforderlich, worauf  
 auch Tscherniak besonders hinweist. Findet  
 das Sieden nämlich nur stofsweise statt, so  
 kann es passieren, daß der Druck im  
 Siedegefäß zu groß wird, als dass er sich  
 durch die feinen Öffnungen der Spirale aus-  
 gleichen könnte. Infolge dessen wird der  
 Äther durch das Rohr  $R_1$  in das Gefäß  $A$   
 geschleudert, fließt zwar nachher wieder  
 zurück, jedoch verhindert  
 dieser Vorgang natürlich  
 eine gleichmäßige, rasche  
 Extraktion.

Nach Hagemann er-  
 zielt man ein solches gleich-  
 mäßiges Sieden einfach  
 durch ein in den Äther ge-  
 gebenes etwa erbsengroßes  
 Stückchen eines unglasierten  
 porösen Thontellers, was  
 Verfasser durchaus bestätig-  
 en kann. Auf die Mittel  
 zur Verhinderung des Siede-  
 verzuges in beliebigen Fällen  
 kommen wir übrigens im  
 Abschnitt „Destillation“ aus-  
 führlich zurück.

Bei ordnungsgemäßem  
 Gange der Extraktion stellt  
 sich im Rohre  $R_1$  eine  
 Äthersäule in der Höhe  
 ein, die dem hydrostati-  
 schen Drucke in der Flüssig-  
 keit in  $A$  entspricht.

Das Rohr  $R_1$  im Korkverschluss  $K$  verschiebbar ist, läßt es sich  
 beliebigen Höhe, und somit für beliebige Flüssigkeitsmengen fixieren.  
 Die Bewegung des Rohres  $R_2$  erfolgt an der Stelle  $c$ , wo es in  
 die weitere Spiralansatzrohr  $R_3$  eingeschoben ist.

Dichtung geschieht durch ein Stück übergezogenen weichen Gummi-



Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten  
 Äther, Chloroform etc. und seine Befestigung  
 am Stativ.

schlauch, der nur so eng gewählt wird, daß sich das Rohr  $R_2$  noch leicht verschieben läßt. Um einen vollständigen Abschluß des Gummis von den Ätherdämpfen zu bewirken, was übrigens in den meisten Fällen gar nicht nötig ist, bringt man zwischen die beiden Rohrwandungen einen Tropfen Wasser, der, durch Kapillarität festgehalten, den Zutritt der Ätherdämpfe zum Gummivöllig verhindert.

Der größeren Beweglichkeit halber empfiehlt es sich, das Rohr  $R_2$  noch an einer anderen Stelle zu teilen und einen ähnlichen, auf der Abbildung nicht erst angegebenen Verschluss anzubringen.

Durch geringfügige Abänderungen läßt es sich ermöglichen, den beschriebenen Apparat auch für Extraktionsmittel, die spezifisch schwerer sind als die zu extrahierende Flüssigkeit, verwendbar zu machen.

Man stellt zu dem Zwecke die Spirale  $S$  in den oberen Teil der Flüssigkeit ein, bringt darüber einen Schlangenkühler an, schiebt über das Abflußrohr  $R_1$  ein zweites, etwas weiteres, oben und unten offenes Rohr, und gießt außerdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extraktionsmittel, z. B. Chloroform, auf den Boden des Gefäßes  $A$ . In diesem Falle werden die Chloroformdämpfe zunächst nach oben geschleudert und fallen dann als kondensierte Tröpfchen zu Boden. Die sich unten ansammelnde Lösung steigt zwischen dem äußeren und inneren Rohr in die Höhe und fließt darauf bei passender Stellung von  $R_1$  in das Siedegefäß zurück.

Das Dichten von Korken, die Gefäße mit heißem Äther, Benzol etc. verschließen, ist bekanntlich sehr schwierig. NEUMANN<sup>1</sup> schlägt als Dichtung Chromgelatine vor, die, nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist, und dieses wird wohl die beste Methode sein. Man bestreiche deshalb die zu dichtenden Stellen des Apparats mit Hilfe eines Pinsels mit dieser Gelatine und belichte sie sodann zwei Tage lang. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat.

Über das Abdichten von mit Schliffstellen versehenen Apparaten finden wir später bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes Ausführliches.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt besondere Angaben über das Ausschütteln von:

*Benzoesäure* S. 12.

*Bromäthyl* S. 11.

*Cocain* S. 7.

*Dekahydrochinolin* S. 11.

*Diazobenzolsulfosäure* S. 10.

*Diazokörper* S. 13.

*Essigsäure* S. 7.

*Harn* S. 8.

*Harnfarbstoffe* S. 13.

*Hippursäure* S. 12.

*Kaliumsalze* S. 14.

*Methylenrot* S. 13.

*Solanin* S. 12.

*Tetrahydrophthalsäure* S. 6.

## Bäder.

### a) Wasserbäder.

Um Körper gleichmäßiger, als über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder. Diese dienen also dazu, die direkte Wirkung des Feuers auszuschließen, um so ein übermäßiges Erhitzen der Substanzen und Zerspringen der Gefäße möglichst zu vermeiden.

<sup>1</sup> B. 18. 3064.

Man benutzt Wasserbäder, Kochsalz-, Salpeter- und Chlorcalciumbäder. Diese letzteren greifen auf die Dauer Kupfer so stark an, daß man mit ihnen in emaillierten Töpfen arbeiten muß. Gesättigte Kochsalzlösungen sieden nach GERLACH<sup>1</sup> bei 108°, gesättigte Natriumnitratlösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach LEGRAND<sup>2</sup> bei 180°. Auch Glycerin-,<sup>3</sup> Toluol- u. s. w. -Bäder<sup>4</sup> werden benutzt.

Wasserbäder hält man, wenn angänglich, durch einen seitlichen, von der Wasserleitung gespeisten Überlauf, auf dauernd gleichem Niveau, um ihr Trockenbrennen zu verhüten.

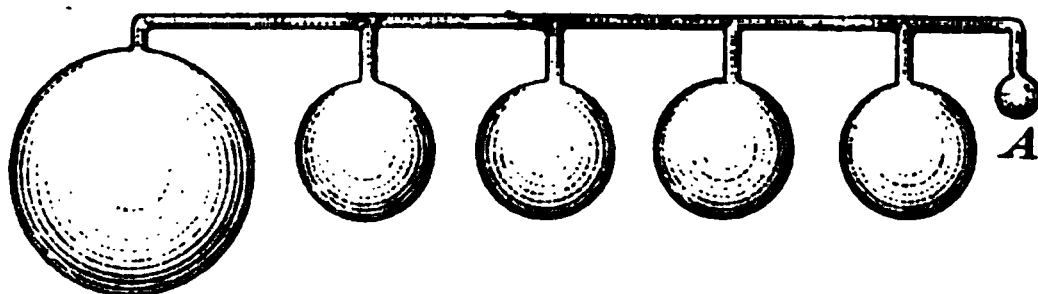


Fig. 8. Wasserbadbatterie (von oben gesehen).

Verfasser hat seit etwa 10 Jahren 5 miteinander verbundene Wasserbäder in der abgebildeten Art, welche die Anordnung sofort verständlich macht, an der Rückwand eines Abzuges stehen, deren Füllung durch den ihnen gemeinschaftlichen Überlauf A, dessen genauere Wiedergabe wir auf Fig. 9 finden, besorgt wird. Trotz sehr starker Benutzung genügt bei dem Königsberger Leitungswasser eine vierteljährliche Reinigung vollkommen, um jede Verstopfung auszuschließen.

Die Temperatur eines Bades muß im allgemeinen 20—30° höher als diejenige der Flüssigkeiten, die in ihm zu vollem Sieden erhitzt werden sollen, sein. Daher stammt der Gebrauch, Kolben mit abzudestillierendem Alkohol in das siedende Wasser des Wasserbades zu setzen, weil auf dem Wasser-

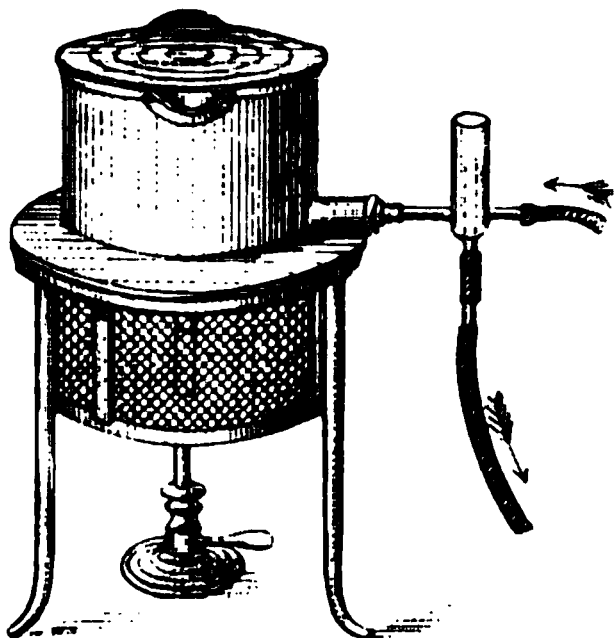


Fig. 9. Wasserbad mit Schutzhülse und Überlauf.

bade, also im Dampfe desselben, kein genügend schnelles Destillieren zu erreichen ist. Kolben dagegen mit Äther setzt man stets nur auf das Wasserbad, weil für sie diese Temperatur mehr als ausreichend ist. Aber Essigester muß man bereits wieder in das siedende Wasser setzen, will man seine Geduld nicht auf eine zu harte Probe gestellt sehen. In das Wasser solcher Bäder thut man gut, ein Tuch zu legen, um das Zerschlagen der Kolben auf dem harten Boden zu vermeiden.

Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzudampfen, so läßt man, um Entzündung zu vermeiden, die Flamme, welche das Bad er-

hitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es nebenstehend abgebildet und bei den DAVYSchen Sicherheitslampen seit etwa 100 Jahren im Gebrauch ist.

<sup>1</sup> Z. A. 26. 427. — <sup>2</sup> Ann. 17. 34. — <sup>3</sup> Zeitschr. anorg. Chem. I. 1.

<sup>4</sup> TITZE, Dissertation. Greifswald 1890.

Hat man wässrige Lösungen im Wasserbade auf die Temperatur von  $100^{\circ}$  zu erhitzen, ohne daß Wasser aus ihnen abdunsten soll, so kann man sich der nicht gerade bequemen Einschlußröhren, oder der Verschlusflaschen wie sie für Selterwasser und Bier jetzt üblich sind, bedienen. Wenn es sich jedoch um quantitative Zwecke handelt, wird das Verfahren KÜSTERS vorzuziehen sein, wie er es bei Gelegenheit der quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels wässriger Pikrinsäurelösung (siehe im speziellen Teile des Buches den Schluß des Abschnittes „Acylieren“) vorgeschlagen hat. Ein nicht zu dünnwandiger Kolben wird mit einem guten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne große Mühe verschoben werden kann, und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa  $1\frac{1}{2}$  cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so daß die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuieren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, alsdann die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Paßt alles gut, und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, so daß man sie auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne daß Überdruck in ihr entsteht. Nach dem Erkalten läßt man dann durch Hinunterschieben der Röhre wieder Luft in die Flasche eindringen, bevor man sie öffnet.

### b) Ölbäder und Metallbäder.

Höhere Temperaturen als mit Wasserbädern erreicht man mit Öl-, Paraffin-, Diphenylamin-<sup>2</sup> oder Schwefelsäurebädern. Von diesen gestatten die Diphenylaminbäder bis zu Temperaturen von  $310^{\circ}$  zu gehen.

Ihnen sind aber Metallbäder, bei denen die übelriechenden bzw. scharfen Dämpfe der Heizflüssigkeiten fortfallen, bei weitem vorzuziehen, weil man es nicht nötig hat, mit ihnen unter Abzügen zu arbeiten. Sie bestehen aus Metalllegierungen, die sich in einem gußeisernen Gefäße befinden.

Nimmt man Woodsche<sup>3</sup> Legierung (1—2 Teile Cadmium, 2 Teile Zinn, 7—8 Teile Wismuth), deren Schmelzpunkt bei  $71^{\circ}$  liegt, oder Roosesches Metall (2 Teile Wismuth, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn) vom Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ , so wird man auch sie schon bei sehr niedrigen Temperaturen verwenden können. Andererseits kann man diese Metallgemische in dem gußeisernen Gefäße bis fast zum Glühen erhitzen. Für höhere Temperaturen wird man aber der Billigkeit halber ein Metallgemisch aus 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, das bei  $200^{\circ}$ , oder geradezu reines Blei, das gegen  $300^{\circ}$  schmilzt, vorziehen.

SMITH und DAVIES<sup>4</sup> empfehlen beim Arbeiten mit Metallbädern, den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenruß zu bedecken, wodurch das Metall ihm beim Herausnehmen nicht anhaftet.

<sup>1</sup> B. 27. 1102. — <sup>2</sup> B. 32. 1277. — <sup>3</sup> B. 27. 875. — <sup>4</sup> J. Ch. 1880. 1. 413.

### c) Trockene Bäder.

Trockene Bäder sind Schalen, in welche man gesiebte Gufseisenspäne giebt. Man benutzt sie unter anderem für Rückflusskühler, die tagelang in Arbeit bleiben sollen, auch wenn diese alkoholische resp. ätherische Lösungen enthalten, weil eben das Nachfüllen der Wasserbäder, wenn sie auch an und für sich in diesem Falle ausreichen würden, fortfällt. An Stelle der Gufseisenspäne werden auch Graphit und, mit viel geringerem Erfolge, Sand benutzt, weil Sand die Wärme gar so schlecht leitet.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, durch die ein heißer Luftstrom cirkuliert, und zwar speziell in der ihnen neuerdings von **LOTHAR MEYER**<sup>1</sup> gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben soll hier nicht gegeben werden, da man sie sich kaum anfertigen lassen, sondern sie fertig beziehen wird.

---

## Destillation.

Im Nachstehenden finden wir Angaben über:

*Die einfache Destillation nebst Kühlvorrichtungen.*

*Die fraktionierte Destillation nebst Verhalten der jetzt bis 650° brauchbaren Thermometer von üblicher Form.*

*Die Kolonnenaufsätze.*

*Die Rückflusskühlung.*

*Die Destillation im einfachen und überhitzen Dampfstrom, sowie im Alkohol- und Ätherdampf.*

*Die trockene Destillation und das Verhalten der Salze dabei.*

*Die Destillation im luftverdünnten Raume nebst den dazu nötigen Luftpumpen, Sicherheitsvorrichtungen, Vakuummetern und geeigneten Destillationskolben.*

*Die geeignete Tiefe des Minderdrucks.*

*Die Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.*

*Die Destillation unter Überdruck.*

Zweck der Destillation ist die Trennung flüchtiger von nicht-flüchtigen Körpern. Zweck der fraktionierten Destillation ist die Reindarstellung von Körpern durch ihre Ausführung unter genau eingehaltenen Bedingungen.<sup>2</sup>

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte, bzw. einem solchen Kolben, und benutzt im Laboratorium ganz allgemein die nach **LIEBIG** benannte Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte.

Doch ist der „**LIEBIGSche** Kühler“ nicht von **LIEBIG**, wie **KAHLBAUM**<sup>3</sup> nachgewiesen hat, sondern von **WEIGEL** erfunden worden, der ihn in seiner im Jahre 1771 erschienenen Dissertation beschrieben hat.

Retorten, die bei oberhalb 200° siedenden Flüssigkeiten zumeist den Kolben vorzuziehen sind, verbindet man mit Kühlern mittels eines Vorstosses,

---

<sup>1</sup> B. 22. 879.

<sup>2</sup> Die besonderen Vorsichtsmaßregeln, welche die Reindarstellung von destilliertem Wasser erfordert, finden sich in den „*Untersuchungen über die chemischen Proportionen*“ etc., von **STAS**, übersetzt von **ARONSTEIN**. Leipzig 1867, S. 110, sowie auch B. 24. 1492 angegeben.

<sup>3</sup> B. 29. 69.

durch den vermieden wird, daß die übergelenden Gase längere Zeit mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen.

An Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man womöglich ein seitliches, anfangs aufwärts gebogenes Rohr an, wie es die Abbildung zeigt, welches ihre bequeme Verbindung mit dem Kühlrohr gestattet und

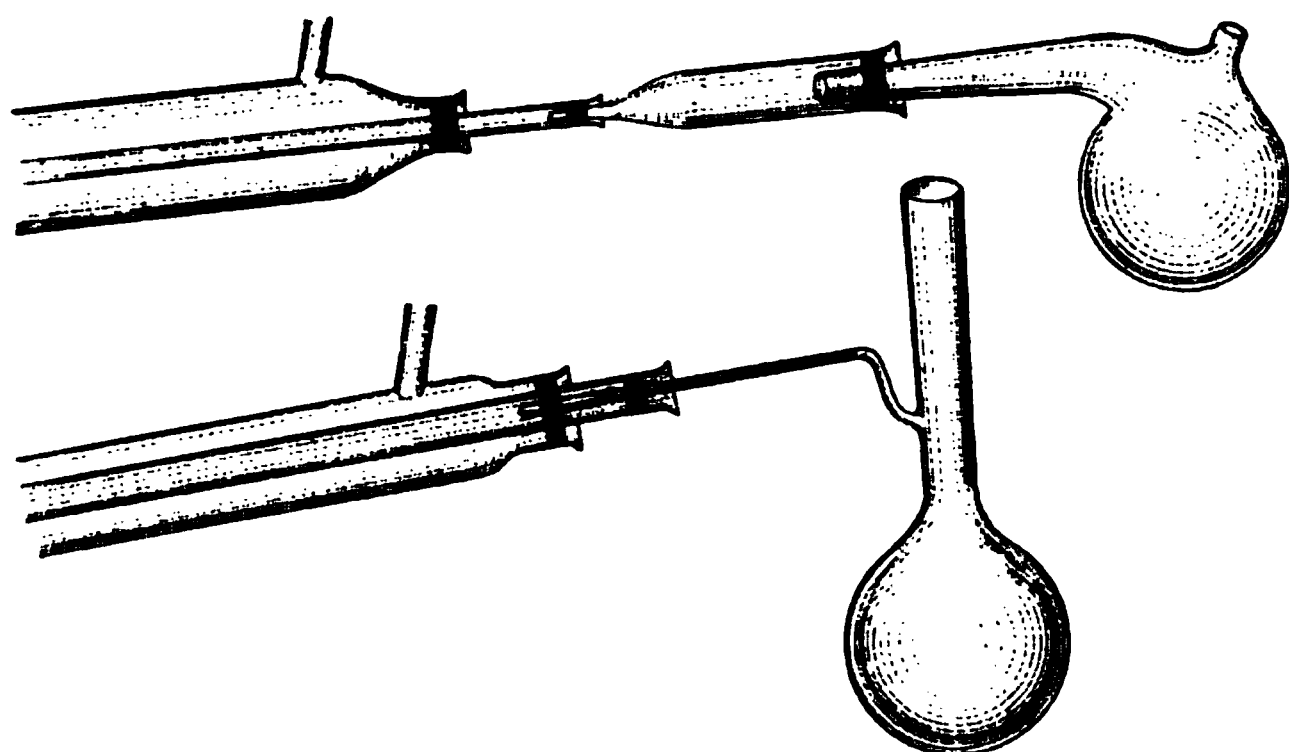


Fig. 10. Verbindung von Retorten und Kolben mit Kühlern.

die Gase ebenfalls vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Die Aufbiegung des Glasrohres verhindert, daß unvorsichtig in den Kolben gegossene Flüssigkeiten während des Eingießens durch das seitliche Rohr abfließen können.

Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes, passend gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses, wie Fig. 11 zeigt, schief ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht vom Destillat mit übergerissen werden, sondern in den Kolben zurückfallen, versieht man es ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gasen ungehinderten Durchgang gestattet.

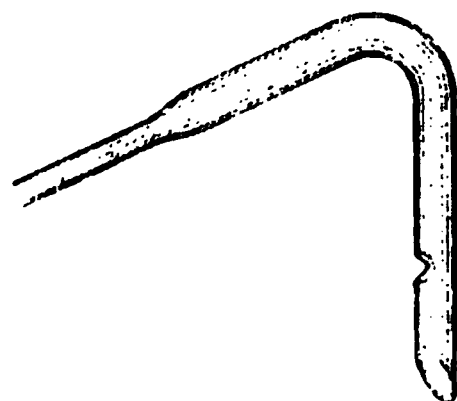


Fig. 11. Destillationsrohr.

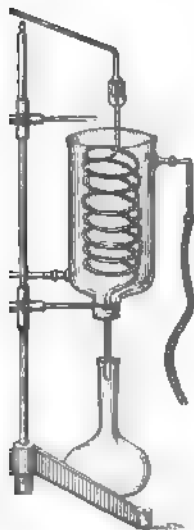
Um die Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein. Da aber andererseits ein Kühlrohr seinen Zweck um so besser erfüllt, je enger es ist, bedient man sich, um beiden Forderungen gerecht zu werden, etwa folgender Vorrichtungen.

An das eigentliche Kühlrohr, welches beliebig eng gewählt werden kann, schmilzt man ein weiteres Stück Glasrohr an, welches dann die Verbindung in gewöhnlicher Weise herzustellen gestattet, oder man legt in ein weites Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist, und damit es nicht der Länge nach aufliegt, an verschiedenen Stellen Höcker trägt. Um sein Durchfallen durch das weite Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses am unteren Ende einseitig eingedrückt. Selbst verhält-

## Destillation.

kurze Kühler, durch welche Ätherdampf grossenteils gasförmig durchströmen nach Einlage einer solchen Röhre, diesen rasch ohne Verlust kühlen.

Obwohl trotz dieser verstärkten Kühlung Wasser als Kühlflüssigkeit nicht, so pflegt man dem Kühlrohr Schlangenform zu geben, um es auf verhältnismässig bedeutende Länge in Eis oder Kältemischungen (siehe das Nähere über diese im Abschnitt „Krystallisation“) betten zu können, wie es Fig. 12 wiedergibt. Die daneben vorhandene Einrichtung für Wasser-Zu- und Abfluss weist zugleich darauf hin, dass solche schlangenförmigen Kühler wegen ihrer bedeutenden Länge auch manchenmal mit Wasserkühlung noch brauchbare Resultate geben werden, wo die geraden Kühler bereits versagen.



Kühler für Verwendung der Kältemischungen.

Für feinere Untersuchungen muss man bei Destillationen durchaus höhere Apparate, als es Retorten und gewöhnliche Rundkolben sind, anwenden, um nicht durch den teilweise mit übergerissenen Inhalt des zu Destillierenden zu Irrtümern veranlasst zu werden. Einen der seltsamsten Fälle auf diesem Gebiete, von höchstem wissenschaftlichem Interesse, hat wohl BERZELIUS<sup>1</sup> im Jahre 1850 aufgeklärt.

GMELIN verteidigte damals noch die Ansicht derer, welche die Milchsäure entschieden für Essigsäure hielten, die durch Destillation mit Wasser ganz gereinigt werden könne, indem es dem Wege in letztere übergehe. SCHEELE hatte 1780 überhaupt zuerst das in der sauren Milch, deren Sauerwerden man bis dahin auf Essig zurückgeführt hatte, eine besondere Säure, eben die Milchsäure, sich LIEBIG sah in der Milchsäure eine mit einem tierischen Stoff verbundene Essig- was ihn hauptsächlich zu seiner Annahme veranlasste, war, dass er bei Destillation milchsäurehaltiger Flüssigkeiten ein Destillat bekam, welches immer schwach rötete, und nach Zusatz von Barythydrat abgedunstet, schliesslich hinterliess, aus dem Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure entzogen. BERZELIUS wiederholte die Versuche, kam auch zum gleichen Resultate wie LIEBIG fand er, dass der Geruch von Spuren Salzsäure, nicht Essigsäure herkam, welche Salzsäure der nicht völlig von dieser freien Milchsäure entstammte. Bei Lösung der Streitfrage vermischte er alsdann milchsaures Kalium mit Weinringem Überschuss und destillierte das Gemenge mit aller Vorsicht, bis etwa 100 ccm waren. Das Destillat, darauf abgedunstet, gab etwas Milchsäure, bei des völligen Eintrocknens erschienen Krystalle, die bei der Auflösung eine Spur von saurem weinsaurem Kalium zurückliessen.

Wie geht, wie BERZELIUS sagt, hervor, wie selten es bei einem so niedrigen Apparat, wie es eine Glasretorte ist, ganz zu verhindern gelingt, dass ein feiner Nebel, der aus dem Springen der Bläschen beim Kochen entsteht, mit Wasserdämpfen in den Retortenhals und von da ins Destillat übergerissen wird, beim Umdestillieren verlor dann sein Destillat jede Spur von Säure und trat, was nicht hätte geschehen können, wenn in ihm Essigsäure vorhanden wäre, womit er gezeigt hatte, dass Milchsäure durch Destillieren nicht in Essig übergehen kann.



## Fraktionierte Destillation.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunktangaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, hierauf. Daraus folgt, daß man Thermometer stets so im Destillationsapparat zu befestigen hat, daß sie sich einige Centimeter über der siedenden Flüssigkeit befinden.

Unter einer fraktionierten Destillation versteht man nun eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats getrennt aufgefangen werden, während deren Übergehens das Thermometer gar nicht oder nur innerhalb sehr geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholte Destillation dieser Teile gelangt man schließlich zu einem Produkt, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Destillat gelangt.

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Korke oder Kautschukstopfen schiebt, und noch öfter wird dieses eintreten, wenn man sie nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um dieses unangenehme Vorkommnis zu vermeiden, bedient man sich einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre *a b*, weit genug, um das Thermometer durch sie durchführen zu können. Über das äußere Ende dieses Rohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch *c*, welches nach dem Durchschieben des Thermometers es nunmehr festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Montierung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebenso leicht nach beendeter Operation aus ihnen wieder entfernen.

Hat man komplizierte Destillationsapparate zusammengesetzt, an denen sich schließlich eine oder mehrere Stellen als nicht ganz dicht erweisen, so kann man sich so helfen, daß man mittels der Luftpumpe durch den ganzen Apparat einen schwachen Luftstrom saugt, durch den dann das Austreten von Dämpfen aus ihm zur Unmöglichkeit wird.

Wenn es sich irgendwie erreichen läßt, nimmt man die Siedepunktbestimmungen der destillierenden Flüssigkeiten so vor, daß sich das Thermometer bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läßt sich aber nur in den wenigsten Fällen bewerkstelligen; meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine Korrektur anzubringen.

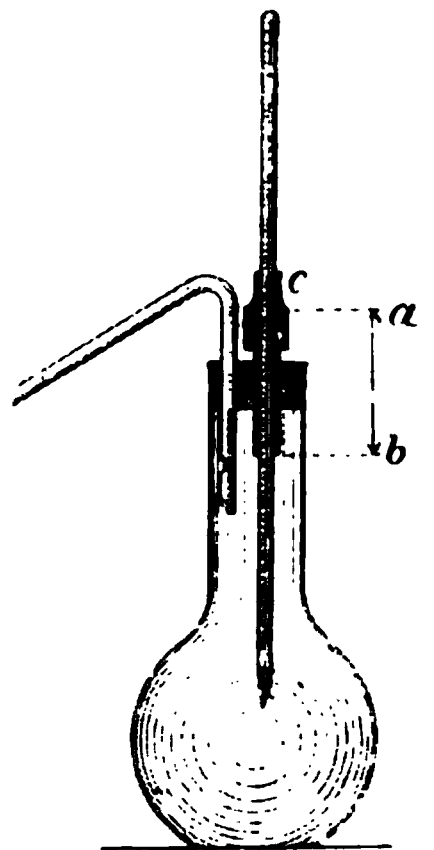


Fig. 13. Befestiger von Thermometern im Stopfen.

## Destillation.

V. BAEYER<sup>1</sup> hat den ausgezeichneten Vorschlag gemacht, diese Korrektur so vorzunehmen, daß man eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau anntem Siedepunkt, in demselben Apparat destilliert. Man eliminiert diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den Einfluß des Barometerstandes. Es wäre wünschenswert, daß Sammlungen reiner Flüssigkeiten zu kaufen wären, wie man z. B. Härteskalen kauft. Nach KOPP<sup>2</sup> verfährt man zur Feststellung der nötigen Korrektur folgendermaßen: In den Tubulus der Retorte, in welcher die Flüssigkeit destilliert werden soll, setzt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das Thermometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des Destillierens. Ein zweites mittels eines Stativs verschiebbares Thermometer bringt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Thermometers an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktsbestimmung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweckmäßig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork den Einfluß der Flamme auf die den herausragenden Quecksilberfaden umgebende Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich  $N(T - t) 0,000154$ , wo  $T$  der direkt abgelesene Siedepunkt,  $t$  die Temperatur des Hilfsthermometers und  $N$  die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes bis zu  $T$  ist.

Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr wirkenden Atmosphärendruck ab. Nach LANDOLT<sup>3</sup> ermäßigt er sich in der Höhe des Normalbarometerstandes für je 1 mm Minderdruck um  $0,043^\circ$ . Zur Vergleichung ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der beobachtete Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

STÄDEL und HAHN<sup>4</sup> haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen. Wegen der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im luftverdünnten Raume, die weiterhin zu besprechen sind, soll hier nur auf den Apparat hingewiesen werden. Die Angriffe,<sup>5</sup> welche er erfahren hat, haben sie als unberechtigt zurückgewiesen; doch hat SCHUMANN<sup>6</sup> später noch Verbesserungen desselben angegeben.

## Thermometer.

Betreffs der Thermometer ist etwa folgendes hier von Interesse. ZINCKE<sup>7</sup> hat zuerst zwecks leichterer Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten ein Thermometer zur Benutzung empfohlen, bei denen die Röhre dicht über der Kugel endende Graduierung bereits  $100^\circ$  zeigt, wodurch, ohne die Thermometer Röhre zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinander fallen. GRÄBE<sup>8</sup> hat dann kurze Thermometer zu verwenden vorgeschlagen, deren Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben ist, bzw. nur wenig aus diesem herausragt, so daß ihr Fehler äußerst gering wird. Mit jedem beliebigen Thermometer kann man dann auch die korrigierten Siedepunkte erhalten, wenn man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen das erste bei  $100^\circ$  ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei  $100^\circ$ , bei dem dritten bei  $216-218^\circ$  (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten bei

<sup>1</sup> B. 26. 233. — <sup>2</sup> Ann. 94. 263. — <sup>3</sup> Ann. Suppl. 6. 175. — <sup>4</sup> Ann. 195. 218.

<sup>5</sup> B. 18. 839. — <sup>6</sup> Poggend. Ann. 212. 44. — <sup>7</sup> Ann. 161. 95. — <sup>8</sup> Ann. 238. 320.

304—306° (Siedepunkt des Benzophenons) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

ANSCHÜTZ (Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887. 16) teilt mit, daß er zur Erzielung einer noch größeren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann. Solche Thermometerreihen sind von größeren Apparatenhandlungen käuflich zu beziehen.

Wir kommen nunmehr zu jenen seit dem Jahre 1890 erfolgreich durchgeführten Bestrebungen, Quecksilberthermometer auch oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers, also oberhalb 360°, noch in gewöhnlicher Weise verwendbar zu machen, und wollen bei diesen Mitteilungen den Angaben MAHLKES<sup>1</sup> folgen.

Thermometer gewöhnlicher Konstruktion, bei denen sich doch in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers ein Vakuum befindet, sind nach ihm nur für Temperaturen bis etwa 300° brauchbar, weil das Quecksilber, wenn man sie noch höher erhitzt, in ihnen ins Sieden gerät. Steht das Quecksilber in der Kapillare aber unter Druck, so tritt das Sieden erst bei höherer Temperatur ein, und die Grenze für die Gebrauchsfähigkeit dieser Instrumente kann auf diese Weise erweitert werden. So sind seit dem Jahre 1890 auf Anregung der physikalisch-technischen Reichsanstalt Thermometer aus dem Jenenser Glase 16<sup>III</sup> hergestellt worden, die bis zur Erweichungstemperatur dieser Glasart, 450°, zuverlässige Angaben liefern. Sie wurden in der Weise hergestellt, daß der Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllt, und die Größe dieses Raumes genau so bemessen wurde, daß beim Erhitzen der Thermometer das emporsteigende Quecksilber den darüber befindlichen Stickstoff so weit komprimierte, um durch den so entstehenden Druck bei 450° noch am Sieden verhindert zu werden.

Bei Anfertigung von Instrumenten für noch höhere Temperaturen muß man aber den Stickstoff unter einem größeren als dem einfachen Atmosphärendruck einführen. Ein Verfahren hierzu ist von SCHOTT<sup>2</sup> angegeben worden. Ein neu hergestelltes Jenenser Glas mit der Bezeichnung 59<sup>III</sup> gab hierzu die Anregung. Diese Glasart, ein Borosilikatglas, eignet sich ihrer geringen thermischen Nachwirkung wegen besonders zu thermometrischen Zwecken und besitzt überdies eine Erweichungstemperatur, welche um 100° höher liegt, als bei dem Glase 16<sup>III</sup>.

Aus diesem Glase lassen sich also Thermometer anfertigen, die noch in Temperaturen bis zu 550° Verwendung finden können. In solchen besitzt jedoch das Quecksilber eine Spannung von mehr als 17 Atmosphären, so daß man genötigt ist, den Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers unter einem Druck von nahezu 20 Atmosphären mit einem gegen das Quecksilber indifferenten Gase zu füllen, um sein Sieden zu verhindern. Am einfachsten geschieht dies vermittelt flüssiger Kohlensäure, welche nicht nur ein an sich geeignetes Gas ist, sondern zugleich auch bei seiner Entnahme aus Stahlflaschen den Druck in mehr als ausreichendem Maße liefert. Unter Benutzung

<sup>1</sup> B. 26. 1815. — <sup>2</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1891. 330.

dieses Hilfsmittels ist es möglich, derartige Thermometer ohne Aufwand großer Mittel und deswegen zu einem verhältnismäßig billigen Preise zu liefern. Auf diese Weise wurden in der Reichsanstalt Instrumente hergestellt, die an Zuverlässigkeit ihrer Angaben gewöhnlichen Thermometern in keiner Weise nachstehen, selbst wenn sie bis  $550^{\circ}$  erhitzt werden. Erst beim Erhitzen darüber hinaus, bis gegen  $560^{\circ}$ , wurden die Gefäße derselben so weich, daß sie durch den inneren Druck erweitert und so ihre Nullpunkte um wesentliche Beträge erniedrigt wurden.

Beim Gebrauche solcher Thermometer in den höchsten für diese zulässigen Temperaturen stellt sich jedoch auch hier wieder jener erwähnte Übelstand ein, welcher der Abhilfe bedarf. Man ist zum Zwecke der Ablesung genötigt, einen Teil des Quecksilberfadens aus dem Temperaturbad herausragen zu lassen. Der Faden besitzt also nicht die gleiche Temperatur wie das Gefäß des Thermometers, und dieser Umstand macht eine Korrektur der Angabe des Instruments nötig, welche bei den in Frage kommenden Temperaturen bis  $40^{\circ}$  betragen kann.

Zu ähnlichen Resultaten wie hier MAHLKE kamen auch MEYER und GOLDSCHMIDT,<sup>1</sup> die ein sehr einfaches Luftthermometer, welches bei chemischen Arbeiten zur Verwendung kommen kann, angegeben haben, indem sie fanden, daß solche neueren unter Druck gefüllten Quecksilberthermometer bei Temperaturen von über  $400^{\circ}$  eine Korrektur von  $29^{\circ}$  nötig machten.

Die Verhältnisse, unter denen sich der herausragende Faden befindet, sind nun äußerst wechselnde, so daß die für diese Korrektur aufgestellten älteren Formeln nicht allgemein gültige Werte liefern und nach Anwendung derselben noch Fehler bis zur Hälfte der gesamten Korrektur verbleiben können. Selbst wenn man diese dadurch zu bestimmen sucht, daß man in der Mitte des herausragenden Teils des Quecksilberfadens ein Hilfsthermometer anbringt, verbleiben noch nennenswerte Fehler, da einmal das zweite Thermometer nur ausnahmsweise die mittlere Temperatur des ersten anzeigen wird, und zweitens die Stelle, von der ab der Faden eine andere Temperatur als das Gefäß besitzt, selten genau bestimmt werden kann.

Beide Fehlerquellen kann man nun durch Anwendung eines von MAHLKE<sup>2</sup> angegebenen Hilfsinstruments vermeiden, das die gesuchte Korrektur unmittelbar abzulesen gestattet. Dasselbe besteht in einem Thermometer, welches aus zwei Kapillaren, einer weiteren und einer engeren, zusammengesetzt ist. Die weitere bildet das Gefäß des Thermometers, so daß dieses sich von einem gewöhnlichen Thermometer dadurch unterscheidet, daß bei ihm das Gefäß zu einem Faden in die Länge gezogen ist. An der engeren Kapillare ist die Skala anzubringen, neben welcher man eine Hilfsskala zum unmittelbaren Ablesen der gesuchten Korrektur auftragen kann.

Der Gebrauch des Instrumentes, das er „Fadenthermometer“ genannt hat, gestaltet sich folgendermaßen. Man bringt es neben dem eigentlichen Thermometer so an, daß die Einschnürungsstelle, wo die weitere Kapillare in die engere übergeht, sich etwas unterhalb der Kuppe am Faden des Thermometers befindet. Das Gefäß des Fadenthermometers muß so lang sein, daß sein unteres Ende alsdann noch bis in das Temperaturbad hineinreicht. Zeigt nun das Thermometer unter diesen Umständen die Temperatur  $T^1$  an,

<sup>1</sup> B. 15. 141. — <sup>2</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1893. 58.

is Faden thermometer aber  $t^1$ , so ist die gesuchte Korrektur  $(T^1 - t^1) \frac{r}{L}$ , wo  $r$  die Länge vom Gefäße des Hilfsinstruments in Graden des Thermometers bedeutet und  $L = n + T^1 - r$  ist, wenn  $\frac{1}{n} \left( = \frac{1}{6080} \right)$  den relativen Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glase 59<sup>III</sup> bezeichnet.

Die GröÙe  $\frac{r}{L}$  ist innerhalb weiterer Temperaturintervalle nahezu konstant, so daß auch die gesuchte Korrektur nahezu proportional der Differenz  $T^1 - t^1$  wird. Trägt man also die GröÙe  $\frac{L}{r}$  neben der Skala des Faden thermometers, ausgedrückt in Graden desselben, vom Nullpunkt an fortlaufend auf, und bezeichnet die Striche der Teilung fortlaufend mit den Ziffern 0, 1, 2, . . . ., so ist die Korrektur in dieser direkt ablesbar. Man hat nur in der Temperaturteilung die Differenz  $(T^1 - t^1)$  der Ablesungen beider Instrumente aufzusuchen, dann giebt der nebenstehende Wert der Hilfsteilung die gesuchte GröÙe. Bei Benutzung eines solchen Hilfsinstruments gestaltet sich somit die Bestimmung der Korrektur für den herausragenden Teil zu einer fast mühelosen.

In ganz anderer Weise, nämlich unter Verzicht auf Quecksilber, haben BAILY und CHORLEY<sup>1</sup> ein für hohe Temperaturen brauchbares Thermometer von der Form des althergebrachten Instruments konstruiert. Sie verwenden nämlich an Stelle des Quecksilbers die flüssige Natriumkaliumlegierung.

Der Siedepunkt dieser Legierung liegt gegen 700°, der Gefrierpunkt bei -8°, so daß das Instrument bis zu 650° hin brauchbar ist. Bequemlichkeitshalber wird es erst von 200° an graduiert, und überschreitet so die gewöhnliche GröÙe nicht. Es ist aus „Resistenzglas“ gefertigt, welches Rotglut erträgt, und kann von der Firma Baird und Tatlock, Cross Street, Hatton Garden, London, bezogen werden.

Der Raum oberhalb der Legierung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der auf solchen Druck eingestellt ist, daß, wenn das Gefäß glühend und daher etwas weich wird, der Druck im Innern gleich dem Atmosphärendruck ist.

Wegen einer bei höherer Temperatur zwischen der Legierung und dem Glase eintretenden Reaktion färbt sich das Thermometergefäß dunkelbraun. Die Reaktion findet aber bereits bei der Verfertigung des Instruments statt, wodurch das Glas vor allen weiteren Einwirkungen geschützt ist. Das Thermometer wird nämlich erst graduiert, nachdem es 30 Stunden bei Glühhitze erhalten worden ist. Die eben erwähnte Reaktion ist dann vorüber, und der Zustand des Instruments wird permanent.

Die Graduierung soll sehr genau sein, indem die höheren Punkte durch Eintauchen in die Dämpfe von siedendem Schwefel und anderen Substanzen bestimmt werden. Nur das Gefäß und 9 cm der Röhre werden erhitzt, da der Ausdehnungskoeffizient der Legierung mit der Temperatur wächst und in dieser Weise die Fehler des herausragenden Fadens kompensiert. Die Teilung fällt also überall äquidistant aus.

<sup>1</sup> B. 27. 470.



Die neueren elektrischen Thermometer sind zur Bestimmung hoher Temperaturen ebenfalls sehr bequem verwendbar. Sie kommen zumal für explosive Substanzen in Betracht, da die abzulesende Skala in beliebiger Entfernung aufgestellt werden kann.

### Fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsätzen (Siederöhren).

Die fraktionierte Destillation,<sup>1)</sup> d. h. also die Trennung von unzersetzten flüchtigen flüssigen Gemischen mit Hilfe der verschiedenen Siedepunkte der in ihnen enthaltenen chemischen Individuen läßt sich durch gewisse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Großindustrie nachgebildet sind. Häufig ist die Trennung überhaupt nur auf diesem Wege zu erreichen.<sup>2)</sup>

Auf Veranlassung von V. MEYER hat schon im Jahre 1884 KREIS<sup>3)</sup> die besten der damals bereits vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Am besten bewährten sich für fraktionierte Destillation von Substanzen mit dem Siedepunkt gegen 100° der LINNEMANNsche Drahtnetzaufsatz und die HEMPELSche Siederöhre. Den LE BEL-HENNINGERSchen Apparat, welcher den LINNEMANNschen durch seitlich angebrachte Abflußröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben, daß man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch diesen öfteren Stillstand der Destillation wird nämlich der leichter flüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen, und man erreicht rascher eine Trennung.

Die HEMPELSche Vorrichtung besteht aus einer Röhre, die mit Glasperlen gefüllt ist, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem LINNEMANNschen Aufsatz. Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des WURTZschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebenso viel, wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des WURTZschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

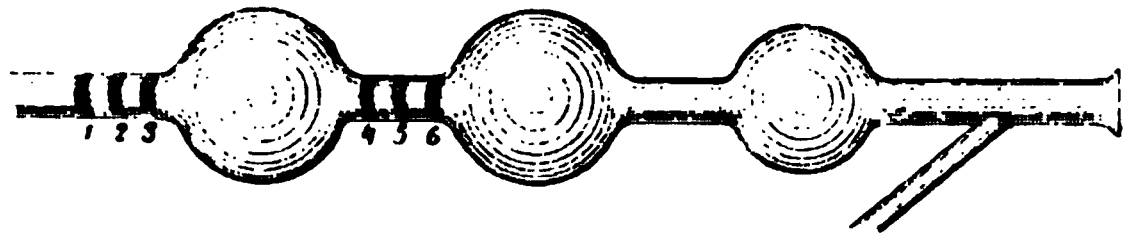
3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk etc. angreifen, soll man nach HANTZSCH,<sup>4)</sup> statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, die Glasperlen direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines solchen füllen und

<sup>1)</sup> Manche nennen sie jetzt gebrochene Destillation. Da wäre es aber wohl richtiger, sie „gebrochenes Überziehen“ zu nennen, welches letzteres Wort in den neueren Gesetzen, in denen das Wort Destillation gebraucht wird, an seine Stelle getreten ist.

<sup>2)</sup> B. 22. 607. — <sup>3)</sup> Ann. 224. 268. — <sup>4)</sup> Ann. 249. 57.

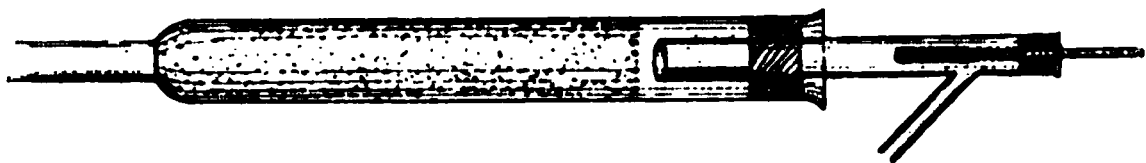
das Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch des KÖlbchens eingeführtes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern. Auch sonst findet man öfter in der Litteratur die Ansicht ausgesprochen, daß Kolben mit längerem, kugelförmig aufgeblasenem Hals solchen mit aufgesetzten Kugeln vorzuziehen seien.



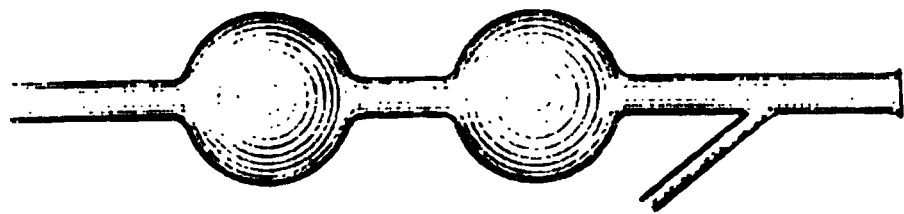
LINNEMANN.

(1, 2, 3, 4, 5, 6 sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

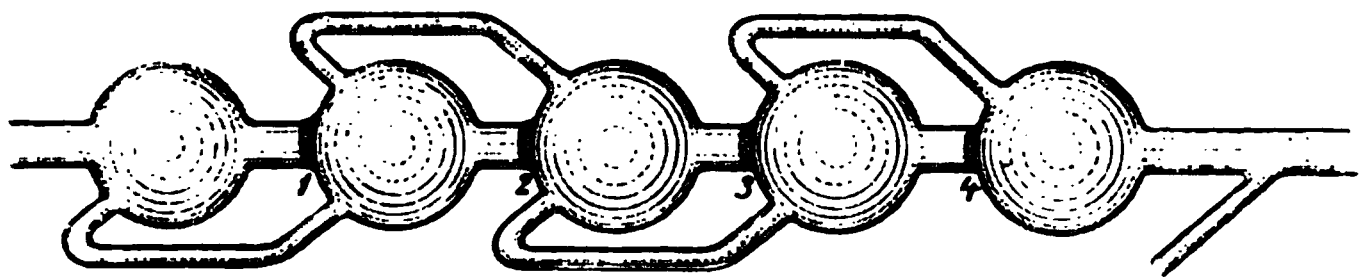
Die Füllung besteht aus Glasperlen.



HEMPEL.

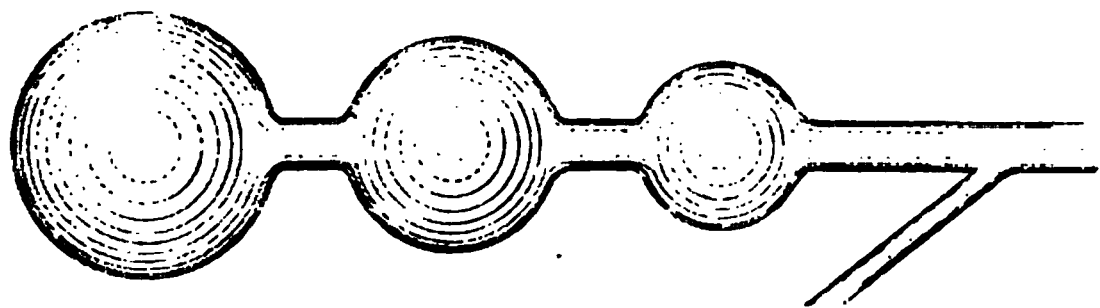


WURTZ.



LE BEL-HENNINGER.

(1, 2, 3, 4 sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelfortsatz.

Fig. 14.

Diese zahlreichen, schon vor 15 Jahren im Gebrauch gewesenen Kolonnen-aufsätze haben aber nicht allen Ansprüchen zu genügen vermocht. Es hat sich schließlich ergeben, daß ein feineres Fraktionieren nur möglich ist, wenn die Kolonne sich nicht in freier Luft befindet, sondern auch ihrerseits auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Vier nach diesem Prinzip



konstruierte Apparate reihen wir hier nunmehr an, indem entsprechend der vorliegenden Aufgabe bald der eine, bald der andere vorzuziehen sein, und der von EKENBERG wohl auch besonders hoch gestellten Ansprüchen genügen wird.

WINSSINGER<sup>1</sup> erwärmt nur das Innere der Kolonne, läßt dagegen ihre Außenseite ungeschützt. Seinen Zweck erreicht er dadurch, daß er in

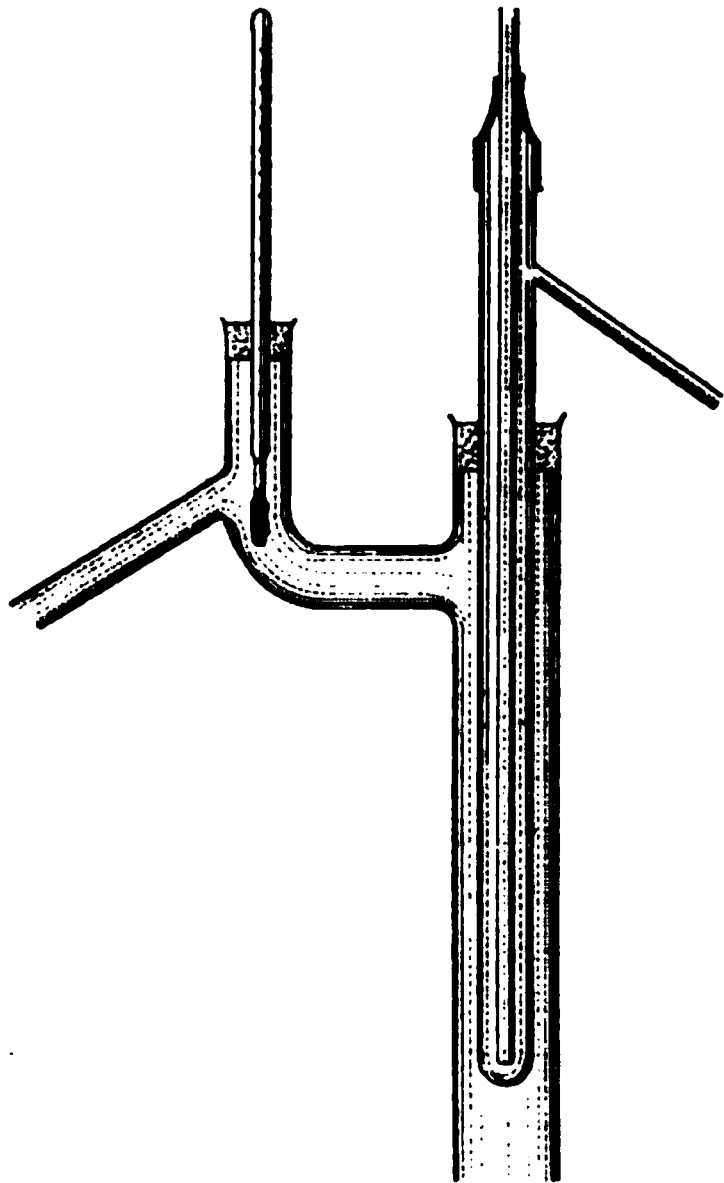


Fig. 15. WINSSINGERS Fractionier-  
vorrichtung.

das Innere der Kolonne ein unten geschlossenes Rohr hineinragen läßt, durch das während der Destillation Wasser oder Quecksilber in einem sehr langsamen, durch einen Hahn regulierten Strome zirkuliert. Wasser wird bei den unter  $100^{\circ}$ , Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten verwendet. Die kleinste Abänderung der durchfließenden Menge veranlaßt sofort ein Steigen oder Fallen des Thermometers, und durch passende Regulierung des Zuflusses soll mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen sein. Aber der Mangel der äußeren Umhüllung wird sich doch störend erweisen müssen, und so erklärt es sich, daß nach CLAUDON<sup>2</sup> nicht nur das Umwickeln des inneren Rohrs mit Drahtnetz die Wirksamkeit des Apparats erhöht, sondern daß er bei seiner Anwendung stets vor äußerem Luftzug geschützt aufzustellen ist.

Wir schließen hieran das neue 1886 angegebene HEMPELSche Siederohr,<sup>3</sup> welches

die Rektifikation, wie sie LINNEMANN anstrebt, mit der Dephlegmation des WINSSINGERSchen Apparats zu vereinigen bezweckt. Die zu scheidenden Dämpfe durchströmen den mit Glasperlen gefüllten Rohrteil A, in welchem sie durch die B durchfließende Flüssigkeit teilweise verdichtet und beim Zurückfließen über die Glasperlen durch die entgegenkommenden Dämpfe rektifiziert werden. Die Dephlegmierflüssigkeit tritt bei a in B ein, und wird über b bei c abgeführt. Diese Stromrichtung verursacht, daß sich unten in B wärmere Flüssigkeitsschichten befinden als oben. Dadurch soll man eine bedeutend bessere Abscheidung der schwerer flüchtigen Bestandteile des Dampfes erreichen, da die rektifizierende Wirkung des Dampfstroms noch dadurch unterstützt wird, daß die an den Flächen von A herabfließende Flüssigkeit von kälteren auf wärmere Stellen stößt.

Das Siederohr eignet sich nach HEMPEL ganz besonders für die Trennung von Flüssigkeitsmischungen, die unter  $100^{\circ}$  versieden, da man in diesem Falle als Dephlegmierflüssigkeit das aus dem Kühler austretende Wasser benutzen kann. Man verbindet einfach den oberen Ablauf des Kühlers mittels Gummischlauch mit a. Das Dephlegmierwasser läßt sich dann leicht durch

<sup>1</sup> B. 16. 2642. — <sup>2</sup> B. Par. 42. 613. — <sup>3</sup> Ch. Z. 10. 871.

Vermehren oder Vermindern des Zuflusses in den Kühler auf die nötige Temperatur bringen. Doch kann man die Vorrichtung auch für alle anderen Flüssigkeitsgemische benutzen, wenn man für eine geeignete Dephlegmierflüssigkeit (Amylalkohol, Glycerin u. a.) Sorge trägt.

Die Wahl der Glasperlen ist für die Brauchbarkeit der Vorrichtung sehr wesentlich. Für leichtbewegliche Flüssigkeiten wählt man Perlen von 4—5 mm Durchmesser, für schwer siedende und ölige solche von 6—7 mm und mehr. Das Platinnetz *P* muß weitmaschig sein.

KAHLBAUM<sup>1</sup> hat dann im Jahre 1896 wiederum darauf hingewiesen, daß bei jeder einigermaßen genauen Siedepunktsbestimmung die Anwendung eines doppelten Dampfmantels nötig ist. Er verwendet als diesen Mantel den Dampf der siedenden Flüssigkeit selbst. Das Besondere an seinem „Normalsiederrohr“ ist, daß nicht das die Dämpfe zuführende, sondern das zum Kühler führende Rohr die Thermometerkugel umschließt. Bei solcher Anordnung können auch bei heftigem Kochen niemals Teilchen der siedenden Flüssigkeit an das seiner ganzen Länge nach von Dampf umspülte Thermometer gelangen. Das Prinzip eines doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt, und da das innere Rohr frei hineinragt,

ist eine zu starke zum Zerspringen führende Spannung im Glase mit ihren unangenehmen Folgen nicht zu befürchten. Ein weiterer Vorteil ist, daß die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äußeren Wandungen in den Siedekolben zurückfließt und nicht in die Vorlage gelangt.

EKENBERG<sup>2</sup> fand schon im Jahre 1892, daß für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkt als dem des Wassers, z. B. für 100—250° recht passende Apparate noch nicht konstruiert waren. Es sei zwar nicht unmöglich, z. B. LE BELS Kugelrohr in ein bis auf die gewünschte Temperatur erhitztes Luftbad einzuschließen; der Apparat würde dadurch aber sehr kompliziert, und es mache große Schwierigkeiten, die Temperatur genügend zu regulieren und

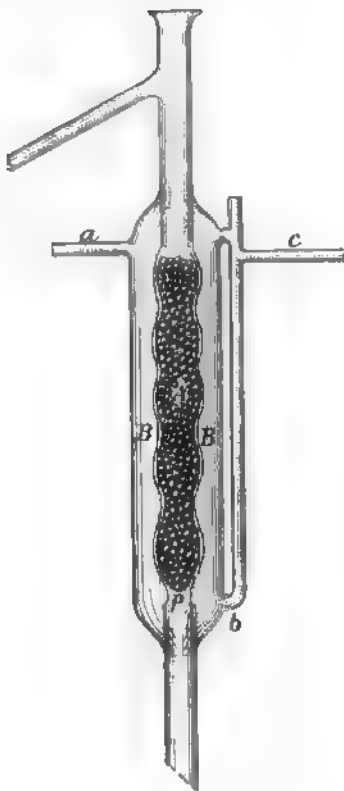


Fig. 16. HEMPEL'S neues Siederohr.



Fig. 17. KAHLBAUM'S Siederohr.

<sup>1</sup> B. 29, 71. — <sup>2</sup> Ch. Z. 16, 958.

konstant zu erhalten. Deshalb werden gewöhnlich für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkte ihm zufolge die einfachen Kolben mit seitlichem Ableitungsrohr benutzt. Wer aber mit diesen Kolben gearbeitet hat, werde wohl erfahren haben, daß es große Schwierigkeiten bereitet, übereinstimmende Resultate bei Kontrolldestillationen zu erhalten, auch wenn dieselben Kolben und dieselbe Flüssigkeitsmenge benutzt werden. Dieses beruhe darauf, daß die Dämpfe einen nicht hinreichenden Weg zu passieren haben, um geschieden zu werden. Seinen Versuchen gemäß muß der Kolbenhals hierzu

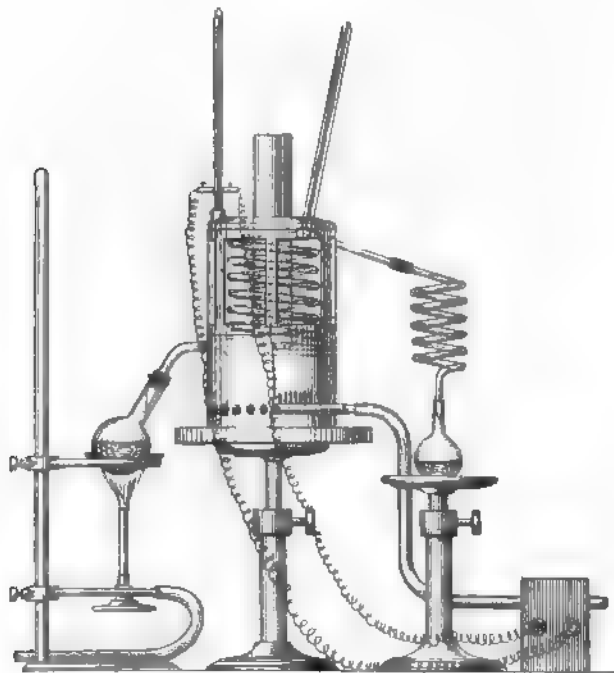


Fig. 18. Siedepunktbestimmung nach EKENBERG.

mindestens 25 cm lang sein. In diesem Falle geht aber die Destillation sehr langsam, besonders bei Fraktionen mit höheren Siedepunkten, und eine bedeutende Menge Flüssigkeitsteilchen werde trotzdem mitgerissen.

Wenn man diesen langen Kolbenhals durch ein schräg liegendes Rohr von ca. 4 bis 5 mm Durchmesser und 90 cm Länge ersetzt, welche Dimensionen empirisch gefunden sind — durch Kochversuche mit Flüssigkeiten, denen nicht flüchtige und somit nicht verdampfende Farbstoffe zugesetzt waren — und dieses Rohr in einem Luftbade von bestimmter Temperatur erhitzt, so zeigt sich, daß von den Flüssigkeitspartikeln nichts mitgerissen wird. Das Rohr wird in so schräger Lage gehalten, daß alles, was bei der bestimmten Temperatur kondensiert wird, zurückläuft. Bei konstanter Temperatur im Luftbade wirkt dann dieses lange Rohr auf die Dämpfe vollkommen scheidend. Die Konstruktion des EKENBERG'schen Apparats ergibt sich aus nebenstehender Abbildung.

Das Rohr ist hier als Spirale geformt, mit einem am höchsten Punkte desselben, eingeschliffenen Thermometer. Die Glasspirale ist in einem Luftbade eingeschlossen, dessen oberer Teil aus in Rahmen eingefassten Glimmerscheiben besteht, sodaß man die Destillation kontrollieren kann. Die Temperatur wird durch einen elektrischen Thermoregulator in Verbindung mit einem STAHLschen Kontaktthermometer reguliert. Auch durch teilweises Zuschliessen des Glasschornsteins kann die Temperatur reguliert werden. Oben hat der Apparat keine Öffnung. Die aufsteigenden warmen Dämpfe müssen vor dem Austritt den unteren Rand des Glaszylinders passieren. Dadurch wird es möglich, die Temperatur im Wärmespeicher bis auf  $0,2^{\circ}$  zu regulieren. Zwischen dem oberen und unteren Teile des Luftbades findet sich höchstens eine Differenz von  $0,5^{\circ}$ . So lange die Destillation dauert, soll das Kochen im Kolben genügend rasch sein, damit sich innen etwas von höheren Fraktionen kondensiert und in einem gleichlaufenden Strome zurückfließt.

Für die mit dem Apparat erreichbaren Resultate sei folgendes Beispiel angeführt. 150 g Terpentinöl wurden in einem langsamen Kohlensäurestrom, um Oxydation zu verhindern, fraktioniert und es wurden bei der Destillation *A* und der Kontrolldestillation *B* erhalten.

		Fraktionen	
		<i>A</i>	<i>B</i>
Bis $130^{\circ}$	3,19 g = 2,13 Proz.		3,13 g = 2,09 Proz.
Bis $156,5^{\circ}$	nichts		nichts
Bei $156,5 - 157$	132,42 = 88,28 „		131,90 = 87,94 „
Bis $168$	nichts		nichts
Bei $168 - 168,5$	2,25 = 1,50 „		3,07 = 2,04 „ u. s. w.

### Rückflusskühler.

Sind Substanzen längere Zeit zu erhitzen, die selbst oder von denen auch nur ein Teil flüchtig ist, so nimmt man das Sieden in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, daß das Verdampfende immer wieder zurückfließen muß. Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschließt man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läßt. Handelt es sich darum, festzustellen, ob während des Prozesses aus dem Rückflusskühler Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGschen Kugelapparat.

Andererseits ist es oft erwünscht, das sich bei einer am Rückflusskühler ausgeführten Operation bildende Wasser, trotz der Gegenwart des Kühlers, zu entfernen. EPHRAIM<sup>1</sup> erreicht das so, daß er um das Steigrohr ein Bleirohr, durch das Dampf geleitet wird, führt. GABRIEL<sup>2</sup> bog das Ende eines so hergerichteten Luftkühlrohres abwärts, und die Menge des abtropfenden Wassers ließ zugleich erkennen, wie weit die Reaktion gediehen war. In ganz ähnlicher Weise verfährt BISCHOFF, um den bei der am Rückflusskühler ausgeführten Verseifung eines hochsiedenden Esters abgespaltenen, leicht flüchtigen Alkohol sofort aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.<sup>3</sup> Auch arbeitet man

<sup>1</sup> B. 24. 1027. — <sup>2</sup> B. 18. 3470. — <sup>3</sup> B. 21. 2093.

o, daß man mit dem aufrecht stehenden Rückflüßkühler einen zweiten abwärts gerichteten verbindet und ersteren mit kochendem Wasser gefüllt hält. In einem Patent<sup>1</sup> wird empfohlen, durch die siedende Reaktionsflüssigkeit einen Gasstrom zu leiten, welcher das sich bildende Wasser ununterbrochen mit wegführt, ohne daß ein Rücktropfen zu befürchten ist.

Figur 19 zeigt die gewöhnliche Art der Montierung eines Rückflüßkühlers. Sind aber Kautschuk- oder Korkverbindungen störend, so bedient man sich eines langhalsigen Kolbens mit seitlich angeschmolzenem, genügend angem und weitem Rohr, über das die Kühlröhre direkt geschoben werden kann. Soll auch der Verschluss des Kolbens weder aus Kautschuk noch aus Kork bestehen, wie es z. B. bei Bromierungen oft genug angebracht ist, so



Fig. 19. Kolben mit einem Aufsatz für Rückflüßkühlung zum Einbringen auch von festen Substanzen während des Betriebes.

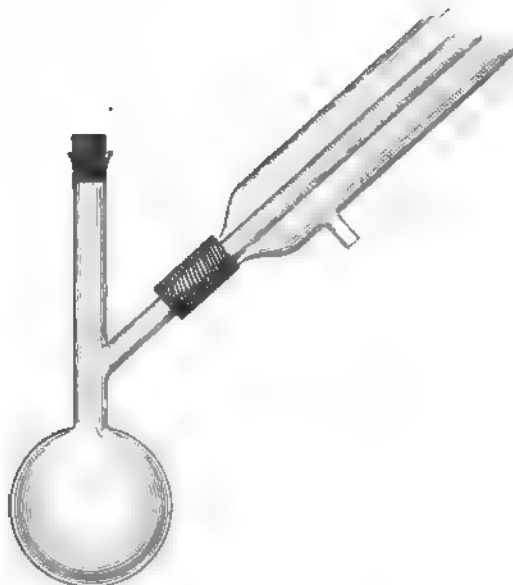


Fig. 20. Kolben mit Glasstopfen und direct befestigtem Rückflüßkühler.

muß man in seine Öffnung einen Glasstopfen einschleifen lassen. In diesem Falle ist aber der Hals möglichst lang zu wählen, da Schliffstellen beim Anwärmen bekanntlich sehr zum Springen neigen, und nur so ihr nicht zu rasches Anwärmen und zu hohes Erhitzen zu vermeiden sein wird.

Droht sich der Rückflüßkühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so giebt man ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel gleich mit in den Kolben. GOTTSCHALK<sup>2</sup> setzte z. B., als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

<sup>1</sup> D. R.-P. 61 815. — <sup>2</sup> B. 20. 3267.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückflusskühler ein Gas, oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortgeführt. Leitet man dann den Gasstrom nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich durch Wasser, so wird dieses den größten Teil des Mitgerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise Chlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert entweichende Gas durch Wasser, so scheidet sich nach des Verfassers Erfahrungen in diesem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüssigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ab.

Dafs die Menge von verhältnismäfsig leichtsiedenden Stoffen, welche selbst ein gekühlter Gasstrom infolge der Tension mitführt, durchaus nicht so unbedeutend ist, wie die meisten anzunehmen geneigt sein werden, geht am besten aus technischen Erfahrungen hervor.

Man verkocht doch heutzutage die Steinkohlen zur Herstellung von Hochofenkoks so, dafs die Nebenprodukte, die sich hierbei bilden, aufgefangen werden. Nachdem das entweichende Gas durch Abkühlen vom Theer und Waschen mit Wasser vom Ammoniak befreit ist, saugt man es bei dieser Fabrikation (also abweichend vom Verfahren in den Leuchtgasanstalten), aber noch mittels Exhaustoren durch hochsiedende Theeröle, die ihm hierbei seinen Gehalt an gasförmigem Benzol entziehen, und gewinnt so noch viele hunderttausend Kilo von letzterem, die früher verloren gingen.

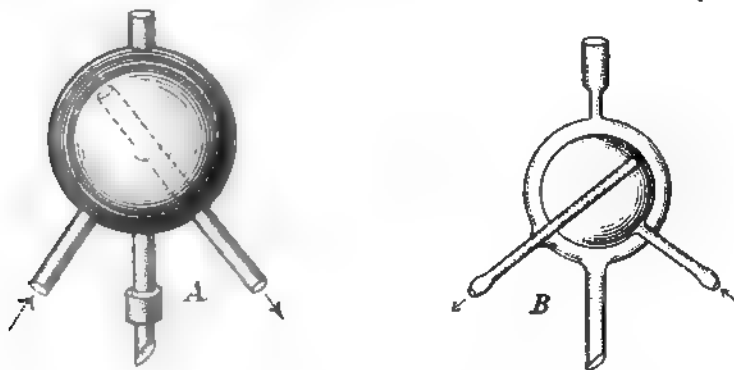


Fig. 21. Kugelkühler nach SOXHLET. A aus Metall, B aus Glas.

Die infolge ihrer Länge für Rückfluszwecke etwas unbequemen LIEBIGSchen Kühler lassen sich durch die recht handlichen SOXHLETschen Kugelkühler ersetzen. Ihre Konstruktion ist die, dafs in einer Kugel eine zweite kleinere festgehalten ist, durch welche letztere ein Strom kalten Wassers geleitet wird. Bei der vorzüglichen Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme erfolgt in A, der Abbildung des Metallkühlers, ihr Austausch sehr viel rascher als durch das schlechtleitende Glas der LIEBIGSchen Kühler hindurch. Dazu kommt, dafs hier auch noch, was bei jenen nicht der Fall ist, die Aussenfläche als Luftkühler wirkt. Eine Reihe von Jahren sind sie nur aus Metall angefertigt worden. Doch läfst sie neuerdings ALTMANN, Berlin, auch aus Glas an-

fertigen, und ist *B* die Abbildung eines gläsernen SOXHLETSchen Kühlers, der nun auch für Metall angreifende Flüssigkeiten Verwendung finden kann.

Nach VOLHARD<sup>1</sup> ist es zweckmässig, für Retorten, welche lange Zeit am Rückflusskühler auf höhere Temperaturen erhitzt werden sollen, Kaliglas zu wählen und deren Bauch, wie es vor den Zeiten der Gasöfen üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche beschlagenen Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen führt man nach OTTO<sup>2</sup> folgendermaßen aus: Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Brei und streicht diesen mittels eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt meist, obgleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läßt man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

WINKLER<sup>3</sup> empfiehlt, 3 Teile feingemahlene Chamotte und 1 Teil rohen Thon mit käuflicher Wasserglaslösung anzurühren und diesen Schlicker auf das zu schützende Glas aufzutragen. Nach dem Trocknen auf dem Sandbade wiederholt man auch diesen Anstrich zwei- bis dreimal.

### Destillation im Wasserdampfstrom.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen Strom von Wasserdampf verflüchtigen, eine Methode, die zugleich für zahlreiche Fälle die bequemste Trennung derartiger Körper von ihren Begleitern ermöglicht.

In den einfachsten Fällen verfährt man so, dass man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmässig selbst im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet. Unterläßt man das Anwärmen, so kondensiert sich gar zu viel Wasserdampf in ihr.

Auf die Schnelligkeit, mit welcher Substanzen aus ihren Lösungen mit Wasserdampf übergetrieben werden können, mag, ähnlich wie beim Ausschütteln von Flüssigkeiten, die Reaktion und der Salzgehalt der Lösung von weit größerem Einfluß sein, als für gewöhnlich angenommen wird. Es ist das ein Punkt, dessen häufigere Beachtung wohl bald Klarheit hierüber herbeiführen könnte. So teilt AUWERS<sup>4</sup> mit, daß Trimethylbernsteinsäure aus rein wässriger Lösung mit Wasserdämpfen langsam, aus stark schwefelsaurer rasch übergeht, was auch schon KÖNIGS<sup>5</sup> beobachtete.

Den Wasserdampf entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Mangels eines solchen nimmt man einen Glaskolben von einem oder zwei Litern Inhalt, füllt ihn halb mit Wasser und giebt nach Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure mehrere Stückchen Zink hinein. Während des Kochens

<sup>1</sup> Ann. 253. 207. — <sup>2</sup> GRAHAM-OTTO, *Lehrbuch der Chemie*. 4. Aufl. S. 127 u. 385.

<sup>3</sup> B. 21. 1971. — <sup>4</sup> B. 28. 265. — <sup>5</sup> B. 26. 2338.



findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und man erhält auf diesem Wege einen regelmäßigen, stofffreien, lange vorhaltenden Wasserdampfstrom. Unterläßt man die vorgeschlagenen Zusätze, so kocht Wasser in Glasgefäßen bekanntlich außerordentlich schlecht, indem es dann sehr stößt und einen recht ungleichmäßigen Dampfstrom liefert.

Größere Laboratorien werden sich den Dampfentwickler nach LANDOLT anschaffen. Er ist ein vollständiger kleiner Dampfkessel, der mit Gas geheizt wird. Er liefert den Dampf bis zu einer halben Atmosphäre Überdruck und kann auch sonst zu manchen Zwecken Verwendung finden. Verfasser hat viel mit ihm in zufriedenstellendster Weise gearbeitet. Lieferant für ihn ist z. B. Th. MUENCKE, Berlin.

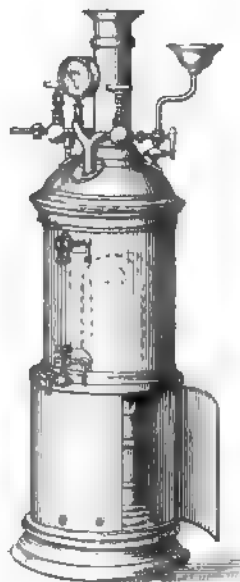


Fig. 22. Dampfentwickler nach LANDOLT.

Sollen sich leicht durch Oxydation färbende Produkte — aromatische Amidverbindungen z. B. — mit Wasserdämpfen übergetrieben werden, so arbeitet man im Kohlensäurestrom, oder nach BECHHOLD<sup>1</sup> wird es angebracht sein, das zur Dampferzeugung dienende Wasser vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Nach SCHULTZ<sup>2</sup> ist es in manchen Fällen vorteilhaft, um ungefarbte Körper zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

### Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man statt des gewöhnlichen Dampfes diesen in überhitztem Zustande anwendet.

Das zu Destillierende zu erwärmen, ist im allgemeinen in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf die Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge des Kolbeninhalts entsprechenden Siedepunkte erhält. Will man diesen möglichst hoch haben, so giebt man deshalb absichtlich ein indifferentes Salz in die der Verarbeitung zu unterwerfende Flüssigkeit; z. B. geradezu Kochsalz. Der Zusatz speziell von diesem, um die Temperatur der mit Wasserdampf zu behandelnden Flüssigkeit zu erhöhen, scheint in der Industrie der ätherischen Öle<sup>3</sup> eine altgeübte Praxis zu sein.

Verfasser bewirkt die Überhitzung so, daß er den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 23) von ca. zehn Windungen gehen läßt, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Das Kupferrohr habe etwa 5 mm lichte Weite bei 1,5 mm Wandstärke und ein hart gelötetes Ansatzstück zur bequemen Befestigung des Stopfens. Seine Spirale sei durch Umwicklung eines Dorns von etwa 3 cm Durchmesser erhalten. Zum besseren Zusammen-

<sup>1</sup> B. 22. 2378. — <sup>2</sup> B. 20. 2721. — <sup>3</sup> WAGNER, *Technologie*. 10. Aufl. S. 679.

halten der Wärme umgiebt man sie mit einem Schirme, der zugleich als ihr Träger dient.

Die weitere Verbindung des Apparats kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke bewerkstelligt werden. Ist auch für diese die Temperatur zu hoch, so ersetzt man sie durch eine mehrfache Lage angefeuchteter Asbestpappe.<sup>1</sup>

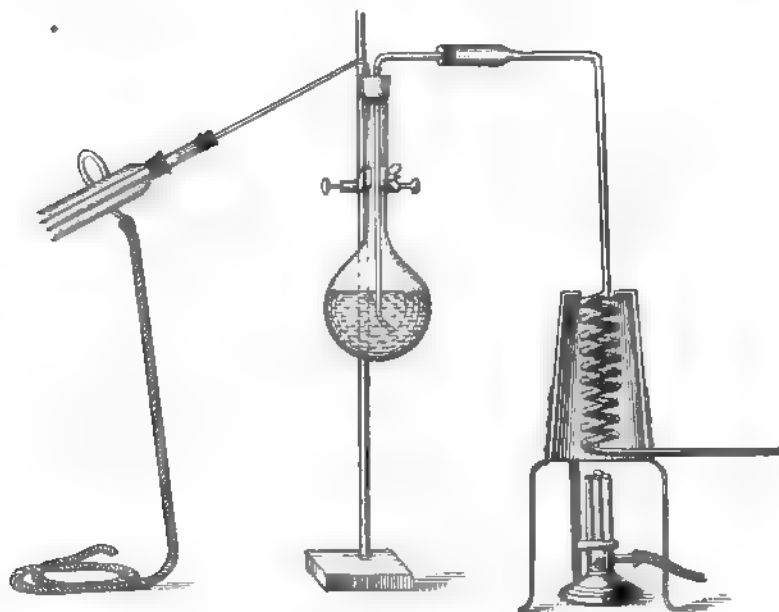


Fig. 23. Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Durch die in der Abbildung wiedergegebene sanfte Krümmung am unteren Ende des den Dampf zuleitenden Rohres vermeidet man das Überspritzen der durch den überhitzten Dampf stark hin und her geschleuderten Flüssigkeit. Es ist gut, das in die destillierende Flüssigkeit tauchende, am Ende etwas gekrümmte Rohr aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leicht schmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde wird, wie dieses.

Dem Übelstande des Überspritzens wird meist, aber nach des Verfassers Erfahrungen weit weniger gut, durch Schiefstellen des Destillationskolbens zu begegnen versucht. Dieses ist auch die Ansicht ZIEGLERS. Nach ihm<sup>2</sup> soll man sich bei der Destillation mit gespanntem Dampf überhaupt nicht der gewöhnlichen dünnwandigen Rundkolben bedienen. Stellt man diese aufrecht, so ist ein Überspritzen und damit eine Verunreinigung des Destillats unvermeidlich. Die vielfach eingebürgerte Sitte, die betreffenden Kochflaschen schief zu stellen, macht, worauf er weiter hinweist, außer dem Doppeldurchbohren der

<sup>1</sup> B. 28. 150. — <sup>2</sup> Ch. Z. 21. 97.

Korke noch das komplizierte Biegen von Röhren, und zum Festhalten zwei Gestelle erforderlich. Trotz alledem kommt aber auch bei dieser Anordnung noch oft genug wegen der Enge der Biegeröhren ein Stauen, Schäumen, Überspritzen und öfteres Platzen der dünnwandigen Flaschen vor, was sehr unangenehm empfunden wird. Auf seinen Vorschlag liefert denn nunmehr die Firma KAEHLER und MARTINI, Berlin, Destillationskolben von nebenstehend abgebildeter Form, aus welcher die Einrichtung dieser neuen Destillationskolben ohne weiteres verständlich ist. Bei ihnen tritt ein möglichst

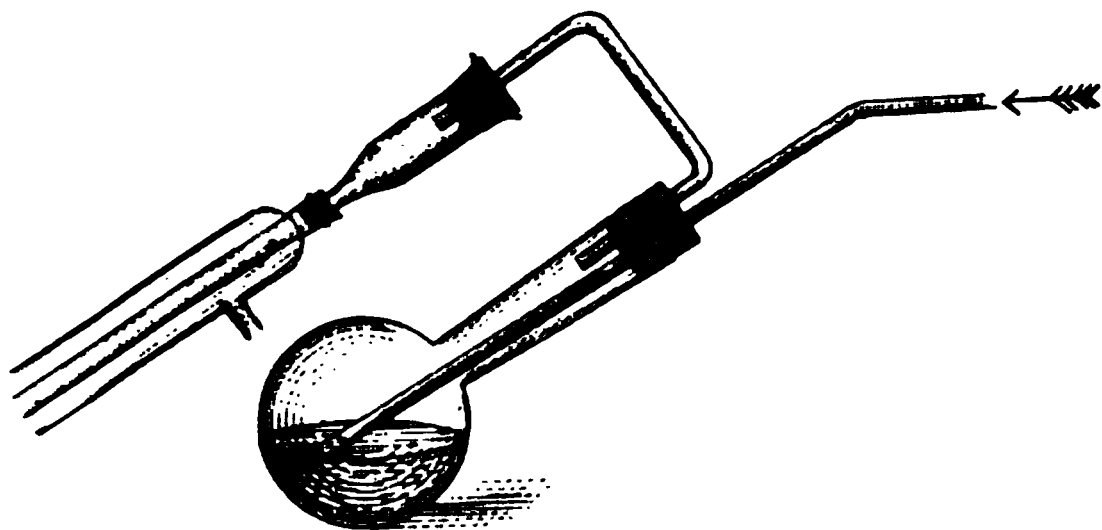


Fig. 24. Wasserdampfdestillation bei schief-liegenden Kolben.

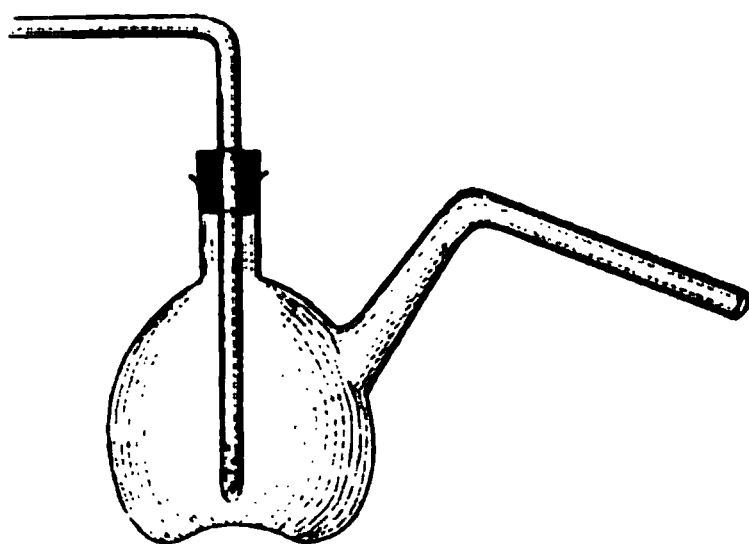


Fig. 25. Kolben für Dampfdestillation nach ZIEGLER.

zerteilter Dampfstrom in Wirksamkeit. Diese Kolben sind aus dickwandigem, vorzüglich gekühltem Glase hergestellt, und in Form und Güte so beschaffen, daß man nach ZIEGLER sogar mit sehr hochgespannten Dämpfen in wenigen Stunden schwer flüchtige Körper mit größter Sicherheit rein, d. h. ohne Überspritzen destillieren kann, wozu früher Tage erforderlich waren.

RAMDOHR<sup>1</sup> hat wohl zuerst ernstlich darauf hingewiesen, daß der Wasserdampf, man möge ihn erhitzen wie man wolle, entweder eine geringere oder höhere Temperatur als der siedende Inhalt des Kolbens besitzen wird. Eine wirkliche und dauernde Übereinstimmung beider Temperaturen ist nicht zu erreichen. Ist der eingeleitete Wasserdampf kälter als die siedende Flüssigkeit, resp. als die aus ihr entwickelten Dämpfe, so wirkt er abkühlend auf letztere ein, kondensiert einen Teil von ihnen und veranlaßt erst später eine nochmalige Verdampfung dieser Teile. Zu heißer Wasserdampf wirkt oft direkt zersetzend auf die siedende Flüssigkeit, resp. die aus derselben entwickelten Dämpfe. Seine Vorschläge zur Abhilfe dieser Übelstände im Fabrikbetriebe lassen sich auf Laboratoriumsverhältnisse nicht übertragen.

Im großen Ganzen braucht man aber mit der Temperatur des überhitzten Dampfes nicht gar zu ängstlich zu sein, und nur bei recht empfindlichen Substanzen wird es nötig, bei dem Grade des Überhitzens Vorsicht walten zu lassen. So erwähnt SALKOWSKI,<sup>2</sup> daß die durch Fäulnis gewinnbare Skatolkarbonsäure, wenn man sie auf diesem Wege überzutreiben sucht, zu einem beträchtlichen Teile verharzt, falls der Dampfstrom zu stark überhitzt ist.

<sup>1</sup> D. R.-P. 5315. — <sup>2</sup> Z. 9. 493.

### Fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom.

RASINSKI<sup>1</sup> hat Versuche über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. LAZARUS<sup>2</sup> hat dann, nachdem NAUMANN gezeigt hatte, daß mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzol
1	90—95°	21 ccm	19 ccm	—
2	95—98°	6 „	3,5 „	—
3	98°	23 „	— „	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol ließen sich nach der Methode nicht mehr scharf sondern; es lassen sich demnach auf diesem Wege, wie LAZARUS angiebt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzu nahe bei einander liegen.

TIEMANN und KRÜGER<sup>3</sup> bedienten sich einer methodischen fraktionierten Destillation im Dampfstrom in ihrer großen Arbeit zur Reindarstellung des Veilchenaromas.

### Destillation in einem Strom von Alkohol- oder Ätherdampf.

So gut wie mit den Dämpfen des Wassers sind manche Körper auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten flüchtig, ein Verhalten, das ein sehr verwendbares Mittel für ihre Trennung und Gewinnung abgeben kann. So ist nach BUNZEL<sup>4</sup> das Übertreiben des  $\alpha$ -Pipicolins mit Alkoholdämpfen das beste Verfahren zu dessen Reindarstellung, und völlig reines Nitropropylen gewinnt man nach ASKENASY und VICTOR MEYER<sup>5</sup> am leichtesten, wenn man das Material im Ätherdampfstrom schnell destilliert. Auch Acetonylacetone z. B. ist mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig.<sup>6</sup> Wenn die Darstellung derartiger Körper durch Ausschütteln von Lösungen mit Äther erfolgt, verwendet man natürlich, wenn es sich um mehrfaches Ausschütteln derselben handelt, stets den Äther, welcher bereits zu diesem Zwecke gedient hat und durch Destillation wiedergewonnen wurde, um so dem Materialverlust auf bequeme Weise zu begegnen.

### Trockene Destillation.

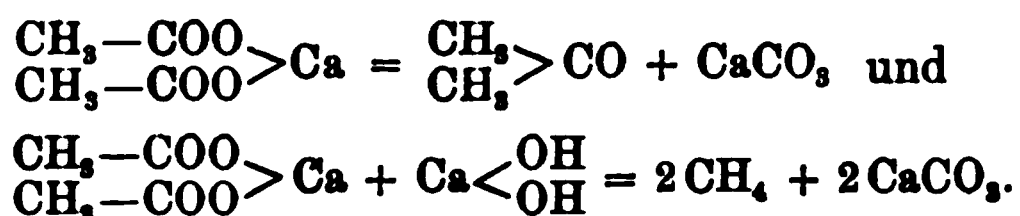
Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt selbstverständlich starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntnis der Vorgänge kaum weiter gediehen, als daß man wußte, daß hierbei Wasser, teerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 137. 39. — <sup>2</sup> *B.* 18. 577. — <sup>3</sup> *B.* 26. 2677. — <sup>4</sup> *B.* 22. 1053.

<sup>5</sup> *B.* 25. 1702. — <sup>6</sup> *B.* 22. 169.

Zeit wurde erkannt, daß hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits teilte aber SAUSSURE<sup>1</sup> mit, daß beim Durchleiten von Alkohol oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren sich Naphtalin bilde.

LIEBIG und DUMAS fanden dann 1832, daß bei der Destillation essig-saurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten werden, und PERSOZ<sup>2</sup> entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen, was wir doch heute so wiedergeben:



Nachdem dann noch MITSCHERLICH<sup>3</sup> 1833 konstatiert hatte, daß bei der trockenen Destillation speziell von benzoësaurem Kalk mit einem Überschufs an Ätzkalk gleiche Volumina Benzol und Kohlensäure — beide im gasförmigen Zustande gemessen — erhalten werden,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}_2$ , was nach unserer heutigen Molekulartheorie doch selbstverständlich ist, ist diese Arbeitsweise zu größerem Interesse gelangt, und zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten geworden.

Bei der trockenen Destillation verfährt man im allgemeinen so, daß man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelhöhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem gelegentlich vorkommenden Verglimmen,<sup>4</sup> wie es z. B. ZINCKE beim Erhitzen eines Gemisches von Trichlormetaoxybenzoësäure mit Kalk beobachtete, oder unerwünschtem Zusammensintern vorzubeugen, mischt man das zu Destillierende mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER<sup>5</sup> mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert schien der Vorschlag von JACOBSEN,<sup>6</sup> dem zu Destillierenden, z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz sollten die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, vermieden werden. Die gleichmäßige Destillation sollte sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollenden, und die Glasretorten sollten immer wieder für neue Operationen benutzt werden können. Hier finden wir zum ersten Male den ernstlichen Versuch, die so schlechte Leitungsfähigkeit der Salze für Wärme, die das Überhitzen der äußeren Partien kaum zu vermeiden gestattet, durch irgend eine Abänderung des Verfahrens zu verbessern. Zumal nun Eisen unter diesen Bedingungen leicht reduzierend auf manche Salze wirken kann, hat dieser Vorschlag keinen besonderen Erfolg gehabt, wenigstens finden sich in der Litteratur keine weiteren Mitteilungen über etwaige Erfolge des Verfahrens bei anderen Autoren.

Die hier angeregte Frage hat dann ihre Lösung erst viel später in den Mitteilungen eines Patents gefunden.

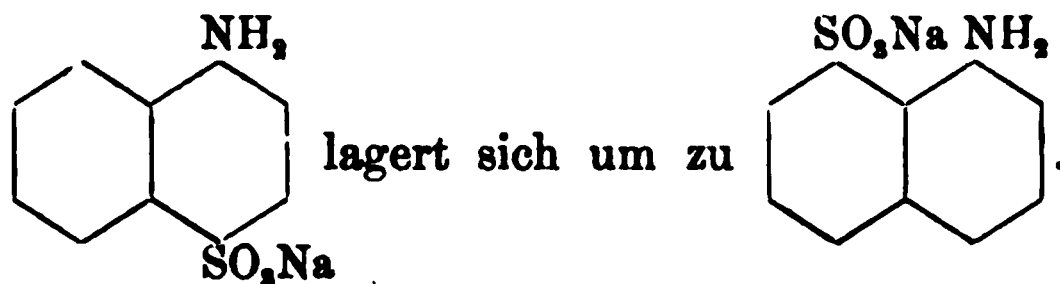
Auch hier handelte es sich darum, beim trockenen Erhitzen eines Salzes

<sup>1</sup> *Gmelin*. 4. Aufl. 4. 552. — <sup>2</sup> *Ann.* 33. 181. — <sup>3</sup> *Ann.* 9. 43.

<sup>4</sup> *Ann.* 261. 241. — <sup>5</sup> *M. Ch.* 1. 595. — <sup>6</sup> *B.* 12. 429.

die Ausbeute am Endprodukt zu verbessern. Der Zusammenhang in diesem Falle ist folgender:

Erhitzt man ein Salz der Naphtionsäure, am besten das Kalium- oder Natriumsalz, einige Zeit auf eine Temperatur von 200—250°, so geht dasselbe in das Salz der isomeren  $\alpha$ -Naphtylamin-o-monosulfosäure über, wie im Jahre 1890<sup>1</sup> mitgeteilt wurde.



Das Verfahren war folgendes: Man erhitzte in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel Natriumnaphtionat im Ölbad so lange auf 220—240°, bis eine Probe an der Schwerlöslichkeit des Produkts in Wasser, und dem Verschwinden der intensiv blauen Fluorescenz der verdünnten Lösung des geschmolzenen Salzes, die vollständige Umsetzung erkennen ließ. Die Alkalisalze der neuen Säure sind nämlich im Gegensatz zu denen der Naphtionsäure in Wasser schwer löslich.

Zweckmäßig sollte es sein, während der ganzen Operationsdauer und auch noch während des Abkühlens einen langsamen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, durch die Masse zu leiten, wodurch gleichzeitig im Ausgangsmaterial etwa vorhandenes Naphtylamin entfernt wird. Bei niedrigerer Temperatur als der angegebenen erfolgt die Umlagerung entsprechend langsamer.

1892<sup>2</sup> wurde dann bekannt gegeben, daß es selbst bei genauester Einhaltung der in der genannten Patentschrift angegebenen Bedingungen nicht möglich ist, die Ausbeute an  $\alpha$ -naphtylamin-o-sulfosaurem Salz auf über 40 Proz. der Theorie zu steigern. Dieses ungünstige Resultat hat seine Ursache vor allem darin, daß das gepulverte, naphtionsaure Natrium als schlechter Wärmeleiter selbst bei Benutzung eines guten Rührwerks sich nicht gut durchheizt, die einzelnen Teile des Salzes also nur sehr ungleichmäßig erwärmt werden. Infolgedessen wird ein Teil des Naphtionats völlig zersetzt und es treten, selbst wenn völlig naphtylaminfreies Naphtionat verwendet wurde, als Nebenprodukte  $\alpha$ -Naphtylamin, Dinaphtylamin, Schmieren, Harz und Kohle auf. Auch gestaltet sich die nachherige Reinigung der entstandenen  $\alpha$ -Naphtylamin-o-sulfosäure infolge des Vorhandenseins dieser Nebenprodukte schwierig.

Die Bildung der Nebenprodukte wird nun fast völlig vermieden, wenn man ein bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur flüssiges Verdünnungsmittel anwendet. Als sehr geeignet erwies sich Naphtalin mit seinem Siedepunkt von 218°; siedet dieses doch gerade bei einer Temperatur, die mit der Umwandlungstemperatur des naphtionsauren Salzes in das  $\alpha$ -naphtylamin-o-sulfosaure Salz nahezu zusammenfällt.

Beim Erhitzen der naphtionsauren Salze in siedendem Naphtalin treten nun nur geringe Mengen  $\alpha$ -Naphtylamin auf, die leicht zu entfernen sind, während die anderen oben erwähnten Nebenprodukte überhaupt nicht ent-

<sup>1</sup> D. R.-P. 56 563. — <sup>2</sup> D. R.-P. 72 833.

stehen. Das resultierende  $\alpha$ -naphthylamin-o-sulfosaure Salz ist daher direkt von grosser Reinheit und die Ausbeute fast quantitativ. So gestaltet sich denn das verbesserte Verfahren folgender Art:

20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphthionsaures Natrium werden in 40—60 kg geschmolzenes Naphtalin in einen Rührwerkskessel mit Rückflußrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Bei dieser Temperatur erhält man die Reaktionsmasse so lange, bis die Umbildung vollendet ist, was etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt, und das Naphtalin durch Destillation im Dampfstrom wiedergewonnen. Der Rückstand wird mit Wasser auf 150—200 l gebracht, die entstandene saure Reaktion durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekocht, von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltriert und das naphthylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Schon relativ geringe Mengen Kochsalz genügen nämlich, um das schwer lösliche neue Natriumsalz fast vollkommen abzuscheiden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist also eine ganz vorzügliche, und das Produkt sogleich ganz rein.

Dieses Mittel zur Verbesserung der Ausbeute wird auch im Laboratorium sehr häufig brauchbar sein. Kann man doch durch entsprechende Wahl des Kohlenwasserstoffe, wie Phenanthren etc. das Erhitzen der Salze in einem indifferenten Mittel, welches die Gleichmässigkeit des Erhitzens verbürgt, unter Verwendung eines Rückfluskkühlers bequem bis über den Siedepunkt des Quecksilbers treiben. Ausserdem leiden bei diesem Verfahren die zur Verwendung kommenden Kolben nicht mehr, als bei jedem anderen Erhitzen, während das Erhitzen trockener Salze in ihnen meist zugleich ihr Ruin ist.

Trockene Destillationen sind, ohne dieses erst kürzlich bekannt gewordene und in Laboratorien wohl überhaupt noch nicht angewendete Hilfsmittel in der Regel sehr zeitraubend, weil man beim bisherigen Verfahren, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal destillieren darf, da eine grössere Quantität, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, allemal in ihren äusseren Partien stark überhitzt werden müßte. Es will mir nicht ausgeschlossen erscheinen, daß, wenn sich das im Patent angegebene Verfahren als vielseitig übertragbar erweist, die jetzt gerade wegen ihrer Unbequemlichkeit und schlechten Ausbeute in den Laboratorien so wenig beliebte trockene Destillation wieder zu bedeutendem Ansehen für Aldehyd-, Keton- und sonstige Darstellungen gelangen kann.

Zum Überhitzen der Salze trägt auch die Gestalt des üblichen hohen länglichen Retortenbauches bei. In den Fällen, wo die Anwendung eines indifferenten Mittels nicht angängig ist, wird man dann diesem Übelstande so gut wie möglich auf andere Weise zu begegnen suchen müssen. Das kann wohl allein dadurch geschehen, daß man die zu destillierende Salzmischung auf einer Platte ausbreitet und die Destillationsprodukte trotzdem auffangen kann. Die TER MEERSche Retorte<sup>1</sup> sucht möglichst diesen Bedingungen zu entsprechen. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen butter-

<sup>1</sup> B. 9. 844.



saurem und ameisensaurem Calcium in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillationen wurden 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und Rossi<sup>1</sup> hatten früher durch 100 Destillationen desselben Gemisches zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung Fig. 26 ( $\frac{1}{4}$  der natür-

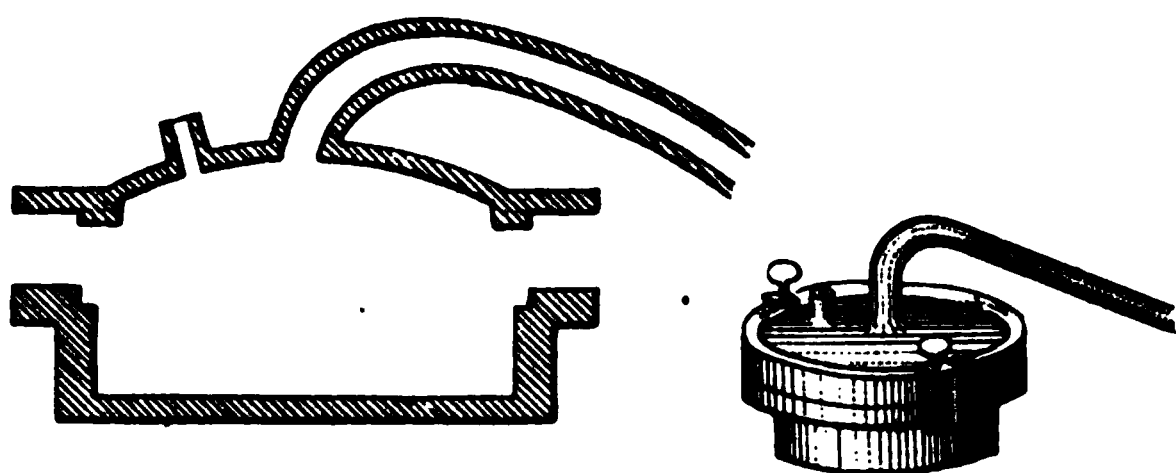


Fig. 26. TER MEERSche Retorte.

lichen Größe) hervor. Nach MAGER (Dissertation Leipzig 1890) läßt sich die Ausbeute bei Verwendung von Glasretorten, die 10—15 g fassen, dadurch verbessern, daß man sie mit einem zerlegbaren Eisenmantel umgiebt, durch den sich die Wärme gleichmäßiger auf den Inhalt überträgt.

### Verhalten von Salzen bei der trockenen Destillation.

Wenn auch zumeist möglichst trockene Kalksalze zur trockenen Destillation kommen, um das COO der Karboxylgruppe aus der betreffenden Säure herauszunehmen, so ist das mehr ein Herkommen, als ein wissenschaftlich zu begründender Gebrauch. Ja, wie die gleich folgenden Ausführungen KRAFFTS ergeben, werden in den meisten Fällen die Bariumsalze vorzuziehen sein. Die Zumischung von scharf getrocknetem Calciumkarbonat (Bariumkarbonat) zum organischsauren Calcium-(Bariumsalz) soll übrigens die Ausbeute günstig beeinflussen.

Für die Darstellung, speziell von Aldehyden aus Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt, deren zugehöriger Aldehyd also nicht gar zu flüchtig sein wird, empfiehlt nämlich KRAFFT<sup>2</sup> Bariumsalze statt der Calciumsalze zu nehmen. Man verreibt zur Herstellung des betreffenden Aldehyds die fettsauren Bariumsalze mit dem doppelten Gewichte Bariumformiat. Die Calciumsalze erweisen sich, wie er hervorhebt, in der Praxis der Aldehyd- und Ketongewinnung als minder vorteilhaft, teils wegen der geringeren Beständigkeit, bzw. Bildungstendenz des Calciumkarbonats in der Hitze im Verhältnis zum so viel beständigeren Bariumkarbonat, teils aber auch wegen ihrer schwereren Schmelzbarkeit. Man soll nach ihm das innige Gemisch der Bariumverbindungen aus flachen Retorten, welche ein sofortiges Übergehen gestatten, bei einem Druck von etwa 8—15 mm (siehe den folgenden

<sup>1</sup> Ann. 168. 147. — <sup>2</sup> B. 19. 1717.

Abschnitt über Destillation im luftverdünnten Raume) und namentlich bei behutsam gesteigertem Erhitzen der trockenen Destillation unterwerfen.

Nach GROUSSILLIERS<sup>1</sup> soll man Aceton im großen so herstellen, daß man essigsaures Barium trocken oder essigsaures Calcium mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die Anwendung von überhitztem Wasserdampf mit seiner stets hin und her schwankenden Temperatur als Ausgleicher der Temperatur scheint mir aber hinter der soeben ausführlich besprochenen Verwendung von siedenden Kohlenwasserstoffen als Wärmequelle sehr zurückstehen zu müssen.

Die ziemlich verbreitete Anwendung von Natronkalk statt Kalk allein bei trockenen Destillationen scheint ebenfalls nicht übermäßig empfehlenswert. So sagt GRÄBE<sup>2</sup>, daß, wenn auch BAMBERGER und BURGDORF beim Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk das von ihm früher auf diesem Wege erhaltene  $\beta$ -Phenylnaphtalin nicht zu erhalten vermochten, dieses ihm wenig gegen seine Resultate zu sprechen scheine, da bei derartigen Reaktionen häufig die Qualität des Natronkalks von ausschlaggebendem Einfluß ist.

Natronkalk ist ja ein so unbestimmtes Gemisch, daß seine Zusammensetzung in weiten Grenzen schwanken kann.

Auch sei darauf hingewiesen, daß an verschiedene Basen gebundene Säuren bei der trockenen Destillation durchaus nicht immer das gleiche Produkt liefern. So bekamen MEYER und HOFFMEYER<sup>3</sup> bei der Destillation von Hydrofluoransäure mit Kalk Xanthon, bei Anwendung von Baryt oder Natronkalk erhielten sie aber ein ganz anderes Derivat dieser Säure.

Wie DALE<sup>4</sup> mitteilt, giebt Azelaänsäure, wenn sie mit Baryt erhitzt wird, ein Gemisch von Stoffen, aus dem sich Heptan isolieren läßt, sodaß dieses Verfahren als Darstellungsmethode dieses Kohlenwasserstoffs in Betracht kommt. Erhitzt man die Säure jedoch mit Kalk, so bekommt man nach DALE und SCHORLEMMER<sup>5</sup> ein unentwirrbares Gemisch von Substanzen.

Auch Stellungsisomerie macht ihren Einfluß hierbei geltend, so fand HÜBNER<sup>6</sup>, daß bei der trockenen Destillation der Kalksalze zahlreicher hieraus untersuchter Säuren der Ester der betreffenden Säure auftritt, wenn sie, wie Anissäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O.CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , Veratrumsäure,  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{(OCH}_3)_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , ein Alkyloxyl in para-Stellung zum Karboxyl enthalten. Wenn dagegen, wie in der Dimethyl- $\alpha$ -resorcyssäure,  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{(O.CH}_3)_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , die Alkyloxylgruppen in der meta-Stellung stehen, tritt keine Esterbildung ein.

Während diese Beobachtung aber nur zu, auch auf anderem Wege, leicht erhältlichen Körpern führt, läßt die Übertragung des nachfolgenden Patent<sup>7</sup> auf geeignete andere ringförmige Atomkomplexe die Darstellung manch' neuer Nitrile (und Säuren) erhoffen.

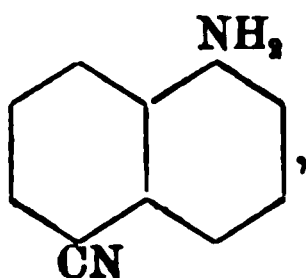
Unterwirft man nämlich Salze der Naphtylaminsulfosäuren der trockenen Destillation mit Cyankalium, so zeigen sie je nach ihrer Constitution ein verschiedenes Verhalten. Naphtionsäure zersetzt sich unter Abspaltung von Naphtylamin, eine der  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren verhält sich analog, ebenso

<sup>1</sup> D.R.P. 40982. — <sup>2</sup> B. 27. 972. — <sup>3</sup> B. 25. 2121. — <sup>4</sup> Ann. 132. 247.

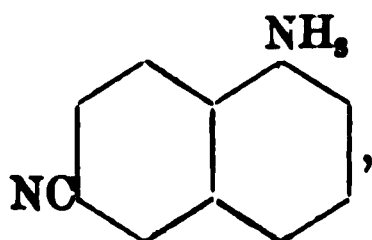
<sup>5</sup> Ann. 199. 149. — <sup>6</sup> M. Ch. 15. 719. — <sup>7</sup> D.R.P. 92995.

die  $\alpha_1\beta_1$ - und  $\alpha_1\alpha_4$ -Naphtylaminsulfosäure. Bei einigen anderen Säuren aber zeigt sich die überraschende Erscheinung, daß ein reichliches Destillat von auf anderem Wege noch nicht dargestellten Amidonaphtonitrilen erhalten wird. Beim Verseifen der Cyangruppe liefern diese dann natürlich neue Amidonaphtoësäuren.

Zu ihrer Gewinnung verfährt man am besten so, daß man z. B. 1 Teil naphtylaminsulfosaures Natrium mit 1,2 Teilen feingepulvertem Cyankalium oder Ferrocyankalium sorgfältig mischt und aus einer eisernen Retorte destilliert. Hierbei gehen die Nitrile als gelb gefärbte, leicht erstarrende Öle über, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. So bildet  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtonitril,



rötlich braune Nadeln,  $\alpha_1\beta_3$ -Amidonaphtonitril,



gelbe Nadeln u. s. f.

LELLMANN und REUSCH<sup>1</sup> erhielten, als sie orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium bei wenigen Millimetern Druck destillierten, das gesuchte Orthocyanchinolin.

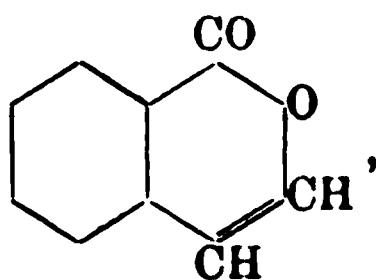
Es giebt jedoch viele Fälle, in denen überhaupt für den vorliegenden Zweck die Natrium- oder Kaliumsalze den Erdalkaliverbindungen vorzuziehen sind. Als z. B. GROSJEAN<sup>2</sup> 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium, innig gemengt mit 1 Teil pulverförmigem Natriumäthylat, in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas brachte, erhielt er durch Erhitzen des Gemisches unter einem Druck von 50 mm Decylen in einer Ausbeute von über 50 Proc. der Theorie.

Trockene Silbersalze werden ebenfalls häufig destilliert, und KACHLER<sup>3</sup> hat für den Verlauf dieser Operation bei fettsauren Silbersalzen sogar eine allgemeine Zersetzungsgleichung zu geben versucht.

Auch nach KÖNIGS und KÖRNER<sup>4</sup> läßt sich die Destillation von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil anwenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure abzuspalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksalze mit Basen verdienen, wenn außer der Karboxylgruppe noch stark saure Hydroxyle, wie bei den aromatischen Oxysäuren z. B., vorhanden sind. Als sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten, fand Verkohlung statt; als sie aber 5 g des Silbersalzes  $C_9H_5(OH)N.CO_2Ag$  im Verbrennungrohr im Kohlensäurestrom erhitzten, bekamen sie unter geringer Verkohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin,  $C_9H_6(OH)N$ .

<sup>1</sup> B. 22. 1391. — <sup>2</sup> B. 25. 478. — <sup>3</sup> M. Ch. 12. 339. — <sup>4</sup> B. 16. 2153.

BAMBERGER und FREW<sup>1</sup> kamen vom isocumarincarbonsauren Silber zum Isocumarin,



indem sie das scharfgetrocknete Silbersalz mit dem doppelten Gewicht Thonkachelpulver mischten, und in Portionen von je 2,5 g des Salzes aus kleinen Glasretörtchen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur destillierten. Die Operation im Vakuum vorzunehmen, wie es anfangs geschah, bot keinen Vorteil. Sie verwandten das Silbersalz; nachdem sie sich überzeugt hatten, daß das einfache Erhitzen der Säure zum Zweck der Kohlensäureabspaltung als Darstellungsmethode hier nicht brauchbar ist.

PECHMANN<sup>2</sup> unterwarf, da das trockene Silbersalz der Cumalinsäure nicht zugänglich ist, an dessen Stelle das Quecksilberoxydulsalz der Destillation, indem er je 20 g desselben aus kleinen tubulierten Retorten im Wasserstoffstrome verarbeitete. Die Ausbeute betrug bis 30% der Theorie an Cumalin nebst Cumalinsäure und Quecksilber. WALLACH<sup>3</sup> beobachtete, daß bei der trockenen Destillation der  $\alpha$ -Fenchokarbonsäure sich außer Anhydrofenchokarbonsäure eine ziemliche Menge einer gelbgefärbten Substanz bildet. Letztere wird zum Hauptprodukt bei der Destillation des fenchocarbonsauren Bleies, und erweist sich als mit der Anhydrofenchokarbonsäure isomer. Dagegen geben fenchokarbonsaures Natrium oder Kupfer ganz andere Destillationsprodukte.

## Destillation im luftverdünnten und luftleeren Raume.

Viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten oder geradezu luftleeren Raume unzersetzt destillieren. Daher bedeutet das Destillieren im luftverdünnten oder luftleeren Raume einen großen Fortschritt in der Kunst der Destillation. Es ist infolge der Erfindung der Wasserluftpumpen, die auf BUNSEN zurückgeht, eine ohne viele Mühe ausführbare Operation geworden.

So siedet der lange Zeit zu den Zuckern gerechnete, im Herzmuskel der Tiere sich findende Inosit,  $C_6H_{12}O_6$  — er ist bekanntlich ein Benzolderivat, wie man jetzt weiß — im Vakuum unzersetzt bei 319°, während er beim Erhitzen an der Luft nach Art der Zucker verkohlt.

Merkwürdig ist, daß gewöhnliche, nicht zu große<sup>4</sup> und gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen, und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck, ja, völlig ausgepumpt ist, durch den äußeren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden. Man wähle die Retorten und Kolben nicht geräumiger als von ca. einem halben Liter

<sup>1</sup> B. 27. 207. — <sup>2</sup> Ann. 264. 305. — <sup>3</sup> Ann. 300. 300. — <sup>4</sup> B. 24. 937.

Inhalt, weil bei grösseren das Springen allerdings schliesslich fast zur Regel wird.

Man kann sich also bei dieser Destillation der gewöhnlichen Glasapparate bedienen. Doch werden wir hernach für diesen Sonderzweck vorzüglich geeignete abgeänderte Formen derselben kennen lernen. Man destilliere niemals über freier Flamme, sondern stets aus Bädern.

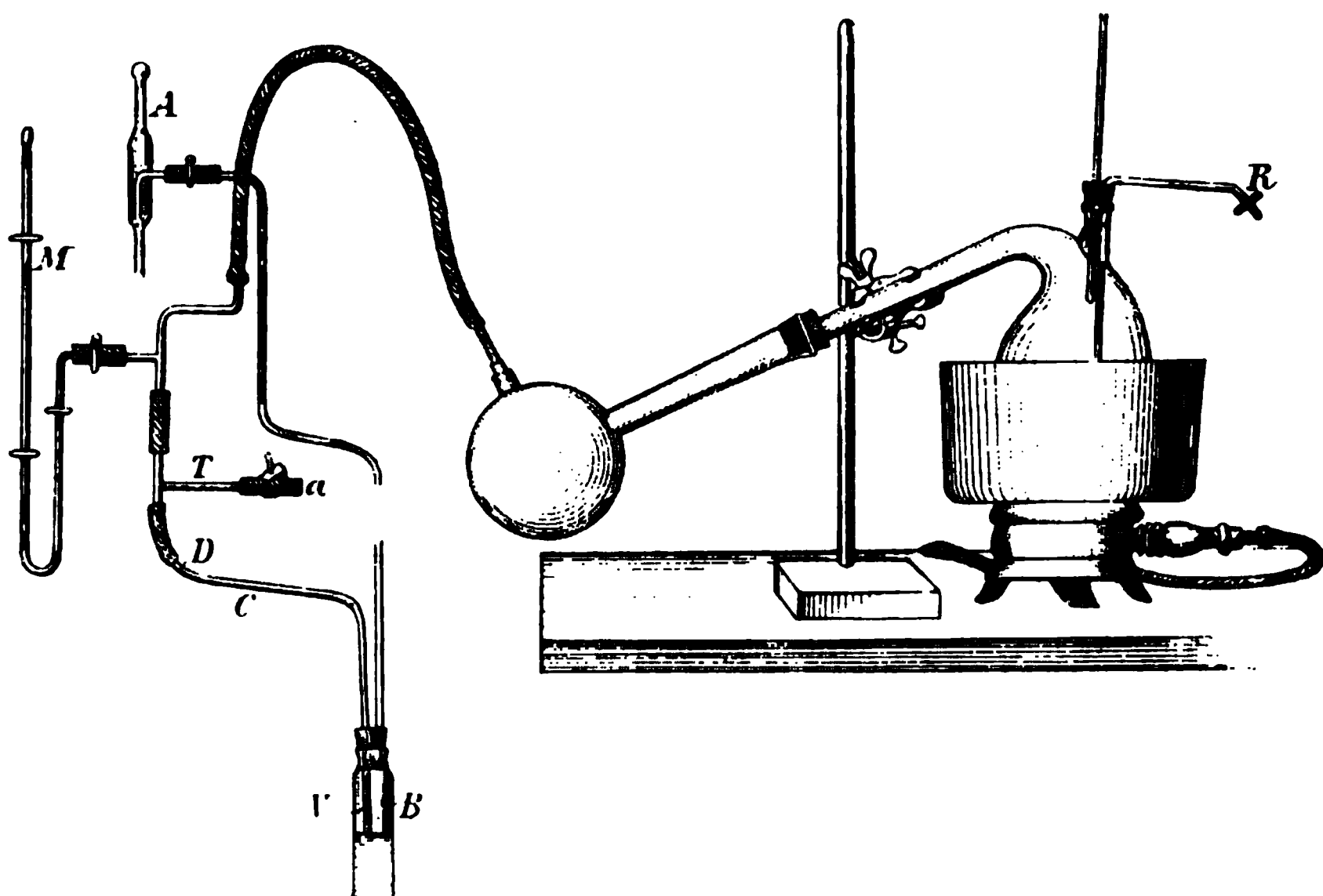


Fig. 27. Destillation im luftverdünnten Raume mit Sicherheitsvorrichtung.

Was die Operation zu einer sehr schwierigen macht, ist, daß während der Destillation die Flüssigkeiten im Siedekolben derartig stossen, daß sie mit Leichtigkeit bis ins Kühlrohr geschleudert werden. ANSCHÜTZ<sup>1</sup> macht deshalb mit Recht in seiner Schrift darauf aufmerksam, daß erst die Erfindung DITTMARS aus dem Jahre 1869, welche den Übelstand beseitigt, diese Art der Destillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat.

DITTMARS Verfahren besteht einfach darin, daß während des Destillierens ein schwacher, aber kontinuierlicher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird. Die Idee an sich rührt jedoch von PELLOGIO<sup>2</sup> her, der sie zuerst zur Aufhebung des Stossens siedender Flüssigkeiten überhaupt empfohlen hat.

### Die Luftpumpen.

Die Evakuierung der Apparate besorgt jede gewöhnliche Wasserluftpumpe in genügender Weise, wenn man sich mit einem Vakuum, in dem 10—20 mm Druck herrschen sollen, begnügt.

Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man, wie es jetzt auch vorkommt, bei einer Verdünnung, in der Kathodenlicht auf-

<sup>1</sup> *Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium.* Bonn 1887.

<sup>2</sup> *Z. A.* 6. 396.

strahlt, zu destillieren beabsichtigt. Für diesen Zweck empfiehlt KRAFFT folgende verhältnismäßig einfache Pumpe (Lieferant für sie ist Desaga Heidelberg), die er aus der von v. BABO, dem Erfinder dieser Art von Pumpen, angegebenen älteren Konstruktion entwickelt hat. Es sei nicht unterlassen, zu bemerken, daß für die Herstellung eines völligen Vakuums im chemischen Laboratorium noch viele andere Pumpen konstruiert worden sind, die wohl das gleiche leisten aber komplizierter gebaut sind.

Das Prinzip der Konstruktion ist hier das, daß durch eine Wasserluftpumpe Quecksilber kontinuierlich wieder gehoben wird, welches bei seinem Fall die letzten Reste der Luft aus den zu evakuierenden Räumen mit hinausnimmt. Die Benutzung der Pumpe erfordert einige Übung, die aber bald erlangt wird.

Der Apparat als solcher wird durch eine mit dem oben aufgesetzten Schlauch in Verbindung stehende Wasserluftpumpe bis zu 10—20 mm evakuiert. Hierauf öffnet man vorsichtig den unteren Hahn, um durch diesen so viel getrocknete und durch Watte filtrierte Luft eintreten zu lassen, daß in der links befindlichen engen Steigeröhre Quecksilbersäulen in geeigneten Intervallen emporsteigen. Das gehobene Quecksilber passiert die zwei weiteren Röhren, die zusammen ein langes U-förmiges Schenkelrohr bilden und als sehr gut wirkender Luftfang dienen. Von großem Werte für den kontinuierlichen Gang des Apparates ist der in einen absteigenden Schenkel eingesetzte Hahn, vermittelt dessen sich die Schnelligkeit des fallenden Quecksilbers in sehr vollkommener Weise regulieren läßt. Das gehobene und von Luft befreite Quecksilber gelangt in die (von links) vierte Röhre, die SPRENGELsche Pumpe, die durch Schiffe mit dem zu evakuierenden Apparat verbunden ist. Die abgesaugte Luft tritt aus dem Fallrohr in die fünfte, rechts befindliche Röhre unten ein, um aus demselben durch die Wasserluftpumpe abgesaugt zu werden. In dieser letzten Röhre befindet sich in einer Erweiterung so viel Quecksilber, daß die Einmündung der Fallröhre stets unten abgesperrt bleibt, wodurch ein Eindringen der äußeren verdünnten Luft in das innere eigentliche Vakuum unmöglich wird. Sollte im Steigrohr links zu viel Quecksilber gehoben werden, dann fließt es oben sofort in dieses rechts befindliche Rohr ab, und so behält das Quecksilber in den verschiedenen Teilen der Pumpe stets das gleiche Niveau. Bei etwas zu langsamer Hebung des Quecksilbers bleibt so das eigentliche Vakuum

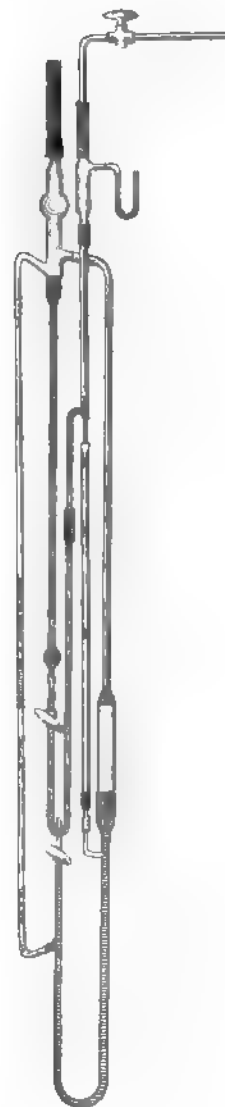


Fig. 28. Luftpumpe zur Herstellung eines völligen Vakuums.

<sup>1</sup> B. 29. 2248.

immer vollkommen abgesperrt. Es kommt also nur darauf an, daß die äußere Wasserluftpumpe genügend funktioniert. Ob regelmäßig oder unregelmäßig, ist kaum von Bedeutung, besonders wenn man eine große Flasche als Vakuumreservoir einschaltet. Durch einen Hahn, den man noch leicht vor dem zur Wasserluftpumpe ableitenden Schlauch einsetzen kann, läßt sich das ganze Vakuum erforderlichen Falls beliebig lange abschließen.

Beim Gebrauch ist der Apparat auf ein schmales Brett geschraubt und hat dann ziemlich genau die Dimensionen eines Quecksilberbarometers, sodaß er fast, ohne Raum zu beanspruchen, an jede Tischwand angelehnt oder befestigt werden kann. Die sorgfältige Reinigung des in wenigen Minuten abgeschraubten und zwischen die flache Hand und den Daumen gelegten Apparats erfordert höchstens 20—30 Minuten. Wo man die Hilfe eines geschickten Glasbläfers hat, kann man diese Pumpe genau nach v. BABO als zusammenhängendes Ganzes anfertigen lassen und benutzen. An Stelle der nach längerem Gebrauch stets springenden Fallröhre wird dann eben eine andere eingesetzt, was indessen immer umständlich ist. Zur Beseitigung dieses Übelstands kann man aber mit Hilfe eines Schliffs und einer Kautschukverbindung, welche die Figur zeigt, bequemer noch mit zwei Schliffen die Fallröhre als besonderes, leicht abzuhebendes und zu ersetzendes Stück herstellen. Außerdem umgibt KRAFFT sie noch mit einer weiteren Mantelröhre, die mit Quecksilber bis oben gefüllt ist, so daß das Springen der Fallröhre während eines Versuchs den letzteren in der Regel nicht stören wird.

Sämtliche Hähne und Schliffe werden mit einem Hahnfett aus weißem Wachs und Adeps lanae (für Zimmertemperatur 2:1) gedichtet, was sich leicht so ausführen läßt, daß das Quecksilber in keine Berührung mit dem Schmiermittel kommt.

Von welcher Wichtigkeit dieser scheinbar nebensächliche Umstand ist, geht aus folgenden Bemerkungen KRAFFTS<sup>1</sup> hierüber hervor. Bekanntlich besteht seit jeher eine der größten Schwierigkeiten aller Vakuumapparate in der vollständigen Dichtung von Schliffen und Hähnen, und wir hätten vielleicht nicht monatelang die BABOSche Pumpe ohne nennenswerte Störungen benutzen können, hätte uns nicht ein nahezu vollkommenes Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne aller Art in dem genannten Gemisch aus weißem Wachs und Wollfett, sogenanntem Adeps lanae<sup>2</sup> zu Gebote gestanden. Dasselbe ist so gut wie nicht flüchtig, und ebenso zäh als homogen. Äußerst schwierig verseifbar, wird es nie ranzig. Es erhalten sich daher bei seiner Anwendung luftleere Räume sehr lange Zeit. Mit einem ganz gewöhnlichen Glashahn, der durch Adeps lanae gedichtet war, verschlossene Manometer zeigten das völlige Vakuum noch nach vielen Monaten, d. h. so lange sie beobachtet wurden. Die Anwendbarkeit dieses Mittels (aber auch wohl anderer guter Wollfette) erstreckt sich natürlich auch auf Luftpumpenglocken, Exsikkatoren und ähnliches.

Die Arbeitsleistung der Wasserluftpumpe wird zu Beginn des Versuchs für den eigentlich zu evakuierenden Raum völlig ausgenutzt, und zugleich auch die Arbeitszeit der Quecksilberluftpumpe wesentlich abgekürzt, wenn in der rechts befindlichen Röhre ein in der Figur nicht angegebener Hahn eingesetzt ist, oberhalb dessen man anfangs alles Quecksilber des darunter

<sup>1</sup> B. 28. 2587. — <sup>2</sup> B. 29. 1322.



befindlichen Reservoirs aufspeichern kann. Hierdurch wird die zwischen der Wasserluftpumpe und dem eigentlichen Vakuum eingeschaltete, hemmende Quecksilberschicht beliebig lange eliminiert. Für die betreffende Frist muß die Kommunikation zwischen dem unteren Reservoir, bzw. dem eigentlichen Vakuum und der Wasserluftpumpe durch eine weitere, auf der Figur gleichfalls fehlende sechste Röhre hergestellt werden. Auch diese Form der v. BABOSchen Pumpe liefert Desaga.

Nach KRAFFT ist die Zerbrechlichkeit des Apparats in der Hand dessen, der mit dem LIEBIGSchen Kaliapparat umzugehen gewohnt ist, nicht groß. Störend ist nur die Zerbrechlichkeit der Fallröhre, mit der man sich abfinden muß. Für die Leistungsfähigkeit der Pumpe sei Folgendes angeführt. Ein nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evakuiert, nach 50—60 Minuten zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, das Vakuum also ein möglichst vollkommenes geworden. Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandigen Sprengelröhre. Erst da wurde das Vakuum plötzlich schlechter, d. h. es trat unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte es sich, daß die Sprengelröhre schließlichs gesprungen, ein Eindringen der Luft aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber verhindert worden war. Die Pumpe muß also wohl nach diesen Erfahrungen als eine der besten bezeichnet werden.

Auch zum Auspumpen von Exsikkatoren ist, wie hier gleich erwähnt sei, der Apparat sehr brauchbar, da selbst hygroskopische Substanzen in der so erreichbaren Leere, — über Schwefelsäure erhält man noch ca. 1 mm — mit großer Schnelligkeit getrocknet werden.

### Sicherheitsvorrichtungen.

Um bei einem Platzen des evakuierten Apparats, welches zwar außerordentlich selten vorkommt, immerhin aber doch eintreten kann, durch seine umhergeschleuderten Teile nicht verletzt zu werden, thut man gut, bei solchen Destillationen eine Schutzbrille, und noch besser eine Schutzmaske aufzusetzen.

Da für gewöhnlich mit den üblichen Wasserluftpumpen gearbeitet wird, kann es namentlich bei Anfängern vorkommen, daß sie nach beendeter Vakuumdestillation plötzlich den Wasserleitungshahn schließen, worauf Wasser bis in das Destillat zurückspritzen wird. Es ist deshalb gut, zwischen ihm und der Pumpe eine große leere Flasche zur etwaigen Aufnahme dieses Wassers oder ein Rückschlagventil, bzw. beide einzuschalten. Das Rückschlagventil besteht aus dem ein wenig zugespitzten Glasstab *A*, über welchen an der Zuspitzung ein Stückchen Gummischlauch gezogen ist. Er liegt in der Röhre *B* freibeweglich. Tritt Rücksteigen der

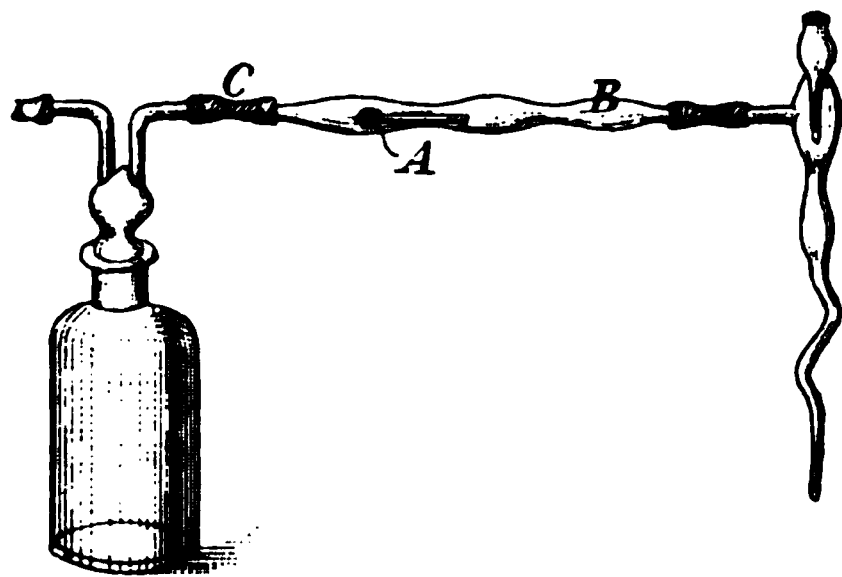


Fig. 29. Rückschlagventil.

Wassers von der Pumpe her ein, so nimmt dieses den Glasstab mit, der sich in einer Verengung des Rohres *C* festklemmt, welches hierdurch für den Durchgang des weiter ankommenden Wassers gesperrt ist.

Diese nicht absolut zuverlässige Vorrichtung ist im Königsberger Laboratorium durch eine scheinbar etwas kompliziertere, aber völlig sicher funktionierende Einrichtung ersetzt, die sich ebenfalls jeder leicht selbst herstellen kann, und welche sich in fünfzehnjähriger Benutzung ausgezeichnet bewährt. Wir finden sie auf Figur 27 mit abgebildet. Sie besteht in Folgendem: Von der Luftpumpe *A* geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche *B*, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr *C*, welches zum Destillationsapparate führt, bis unter das Quecksilber. Infolgedessen muß die durch die Luftpumpe aus dem Apparat gesogene Luft durch dieses Quecksilber hindurchgehen. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage bis zum Punkte *D* gegen 800 mm. Mit ihm wird nach Einschaltung eines T-Stückes der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in diesem Rohr *C* in die Höhe steigen. Da dieses aber schon bis *D* gegen 800 mm lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt somit niemals durch eine Unregelmäßigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

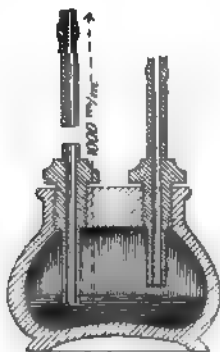


Fig. 30. Eiserner Quecksilberbehälter, welcher als Sicherheitsvorrichtung bei Destillationen im luftverdünnten Raume eingeschaltet werden kann.

des Glasrohrs bei *V* verhindert ein übermäßig schnelles Hinaufspringen des Quecksilbers nach dem Abstellen der Luftpumpe.

Am T-Stück befindet sich ein ins Freie führendes Stück Gummischlauch *a*, welches während der Destillation durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen ist. Der Quetschhahn ermöglicht nach ihrer Beendigung durch langsames Öffnen ein ruhiges Wiedereinströmenlassen von Luft in den evakuierten Apparat. Die weitere Abzweigung vom Rohre *C* führt zum Manometer *M*.

KÄHLER und MARTINI, Berlin, haben die Vorrichtung verbessert, indem sie das am Boden stehende Quecksilbergefaß nebst den zum Tische hinauf-führenden Glasröhren aus Eisen (siehe Fig. 30) anfertigen ließen. Der Gebrauch des Apparats im übrigen wird dadurch in keiner Weise beeinflusst, nur sind die auf dem Boden des Raumes stehenden Teile unzerbrechlich.

Der Quetschhahn *R* ermöglicht die Regulierung der zum Aufheben des Stossens durch die zu destillierende Flüssigkeit perlenden Luft, und die Verengung

### Manometer (Vakuummeter).

Die in Verwendung stehenden Manometer sind nichts anderes als abgekürzte Quecksilberbarometer. Fig. 26 stellt ein solches von transportabler Form dar, wie es meistens bei Vakuumdestillationen benutzt wird. Die auf Spiegelglas angebrachte Skala gestattet ein recht genaues Ablesen des während der Destillation im Apparate noch vorhandenen Drucks.

Vis<sup>1</sup> hat darauf hingewiesen, daß diese U-förmigen Vakuummeter der Nachteil haben, bald ungenau zu werden, zumal dann, wenn das Quecksilber einige Male schnell in den geschlossenen Schenkel zurückgeschlagen ist.

Hierbei springt bekanntlich auch öfter der Kopf des geschlossenen Endes ab, indem er dem Anprall des Quecksilbers nicht zu widerstehen vermag. Verfaasser hat an seinen Apparaten diesen letzteren Übelstand seit vielen Jahren dadurch endgültig beseitigt, daß er das Rohr sich ziemlich dicht unterhalb des geschlossenen Schenkels sehr stark verengen läßt. Indem das hinaufspringende Quecksilber sich jetzt durch diese enge Stelle zwingen muß, verliert sein Stoß so sehr an Kraft, daß das Zerschlagen des Apparats niemals mehr eintritt.

Bei schnellem Zurückschlagen des Quecksilbers wird aber nach Vis stets etwas Luft mitgerissen, und damit ist dann ein dauernder Fehler vorhanden. Da man von Metallvakuummetern von vornherein keine große Genauigkeit erwarten kann, hat er folgendes Vakuummeter, das diesen Übelstand nicht zeigt, konstruiert, das sich bei ihm seit längerer Zeit gut bewährt hat.

Es ersetzt zugleich im Laboratorium ein Barometer.

Das Gefäß *B* des Heberbarometers *A* hat eine besondere, nämlich größere Form als gewöhnlich. In dasselbe taucht die mit dem zu evakuierenden Raume zu verbindende Röhre *C*, welche an dem einen Ende *a* aus gezogen und in entgegengesetzter Richtung vom Barometerrohr umgebogen ist, natürlich so, daß die Öffnung bei *a* noch unter dem Quecksilber steht. Dieses ebenso wie die Biegung bei *b* an dem Barometerrohr hat den Zweck beim Abstellen der Luftleere etwa mitgerissene Luft aus dem Barometer vakuum fern zu halten. An dem anderen Ende von *C* befindet sich ein Dreiweghahn, welcher eine Kommunikation des Endrohrs *c* sowohl mit der Röhre *C*, als mit der Atmosphäre gestattet. Am Rohre *C* ist ein verschiebbarer Zeiger angebracht. Zwischen beiden Röhren *A* und *C* ist weiter ein in Millimeter geteilter Maßstab so verschiebbar, daß der Zeiger oben an seiner Nullpunkte auf die Barometerhöhe eingestellt werden kann. Neben *A* ist ein ebenfalls in Millimeter geteilter Maßstab verschiebbar, welcher sich mittel Stellschraube verschieben läßt, so daß der Nullpunkt auf den unteren Queck-

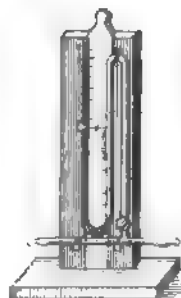


Fig. 31. Manometer.

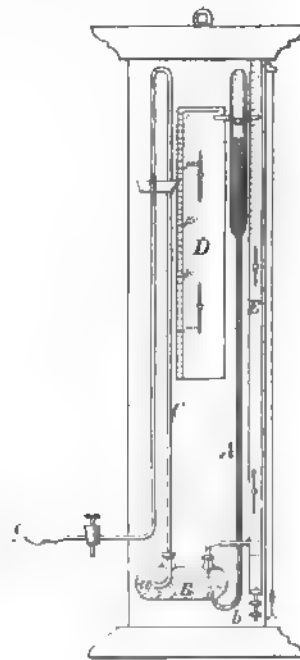


Fig. 32. Manometer für genauere Druckablesungen.

<sup>1</sup> Ch. Z. 24. 37.

silberspiegel in *B* eingestellt werden kann. Der Nullpunkt ist in der bei Barometern üblichen Art durch eine Spitze festgelegt. Mittels des an *C* angebrachten verschiebbaren Zeigers mißt man die Entfernung des herrschenden Vakuums von der absoluten Luftleere an dem zwischen *C* und *A* sich befindenden Maßstab *D* ab. An der Seite hängt ein Lot. Das Ganze ist auf Holz montiert und zum Aufhängen eingerichtet. Verfertigt wird der Apparat von Kramer in Freiburg i. B.

### Die Destillationskolben.

Die regelmäßige Anwendung der Vakuumdestillation mit ihren großen Vorteilen wird sehr erleichtert, wenn man sich eine Anzahl von Destillationskolben verschiedenen Inhalts aber mit gleich langen und gleich weiten Hälsen und Abflußröhren anfertigen läßt, sowie stets die gleiche Rohrstärke zur Herstellung der Capillarenspitze benutzt, so daß dauernd dieselben Stopfen verwendet werden können.

Wir wissen, daß zur ruhigen Destillation im fast luftleeren Raume das Durchperlen eines Luftstroms (oder indifferenten Gasstroms) durch die zu destillierende Flüssigkeit nötig ist. Auf Abbildung 23 sehen wir, wie dieses sich an einer gewöhnlichen Retorte und natürlich ebenso gut an einem Kolben erreichen läßt. Durch einen doppelt durchbohrten Stopfen führt man erstens ein Thermometer, und zweitens ein an seinem unteren Ende innerhalb der Retorte zu einer Capillare ausgezogenes Glasrohr.

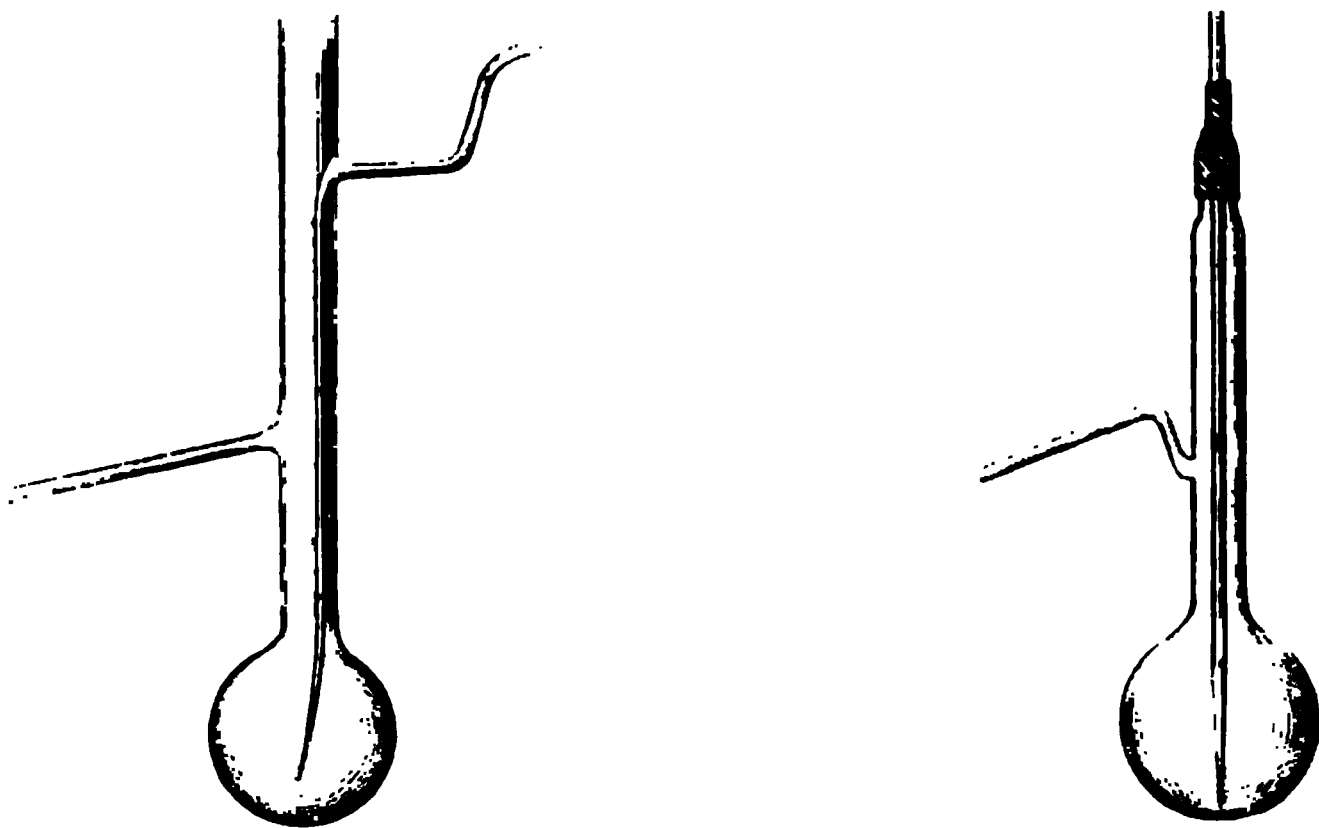


Fig. 33. Destillationskolben nach ANSCHÜTZ.

ANSCHÜTZ hat dann die Kapillare, wie nebenstehend abgebildet ist, gleich in einen Kolben mit einschmelzen lassen oder, wenn ein Thermometer anzu- bringen nicht nötig ist, die Kapillare mittels Gummischlauchs in dem ausgezogenen Halse eines Kolbens zu befestigten empfohlen, welche letztere Anordnung in ihrer Einfachheit viel für sich hat.

Hinsichtlich des weiteren Abdichtens der Apparate wollen wir hier gleich erwähnen, daß man lange Zeit des Dichthaltens halber, wenn möglich, keine Kork-, sondern nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung der-

artiger Apparate anwandte. Dann theilte aber BRÜHL<sup>1</sup> mit, daß zum Dichten von etwaigen Korkverschlüssen dicke Kollodiumlösung die besten Dienste thut. Die Korke werden durch diese wie glasiert und ebenfalls absolut luftdicht. Hiernach sind diese also nicht als ganz ausgeschlossen zu betrachten, was für einfach ausgestattete Laboratorien, in denen nicht gleich Kautschukstopfen von jeder Größe vorhanden sind, immerhin von Interesse ist. Später ist BRÜHL<sup>2</sup> nochmals auf diesen Punkt zurückgekommen, indem er angiebt, daß er jetzt bei Vakuumdestillationen immer Kautschukstopfen benutzt, zumal sie auch bei hohen Temperaturen nicht mehr als Korkstopfen angegriffen werden, indem sie, wenn in geeigneten Abständen angebracht, von den heißen Dämpfen kaum erreicht werden.

Weiter empfiehlt sich nach HELL und JORDANOFF<sup>3</sup> bei Benutzung von Kautschukstopfen das zu einer Kapillare ausgezogene Rohr, durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es nach ihnen öfters vorkommt, daß diese Glasröhre während der Destillation infolge des Erweichens des Kautschuks, der dann allzu sehr den heißen Dämpfen ausgesetzt war, was vielleicht nicht immer zu vermeiden ist, in die Retorte hineingepreßt wird, wodurch ihre Kapillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das Störendste unterbrochen wird. Die ANSCHÜTZschen Kolben mit eingeschmolzener Kapillare bringen den Nachteil mit sich, daß sich die Kapillare, sobald der Destillationsrückstand stark schmierig ist, schwer oder gar nicht reinigen läßt. Unter Benutzung des von ANSCHÜTZ angewandten Prinzips hat dann LEDERER<sup>4</sup> durch eine kleine Abänderung des gewöhnlichen Fraktionskolbens den erwähnten Übelstand vermieden. Dieselbe besteht darin (s. Fig. 34), daß zwischen dem eigentlichen Siede-

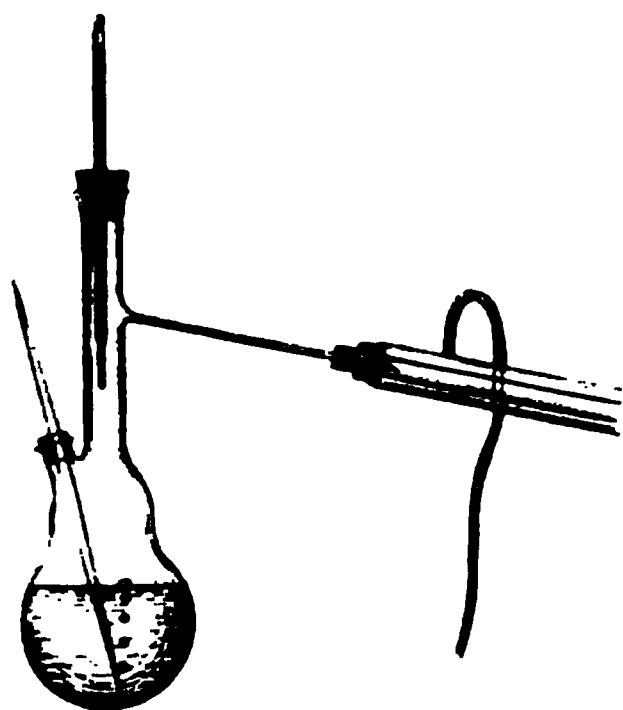


Fig. 34. Destillationskolben nach LEDERER.

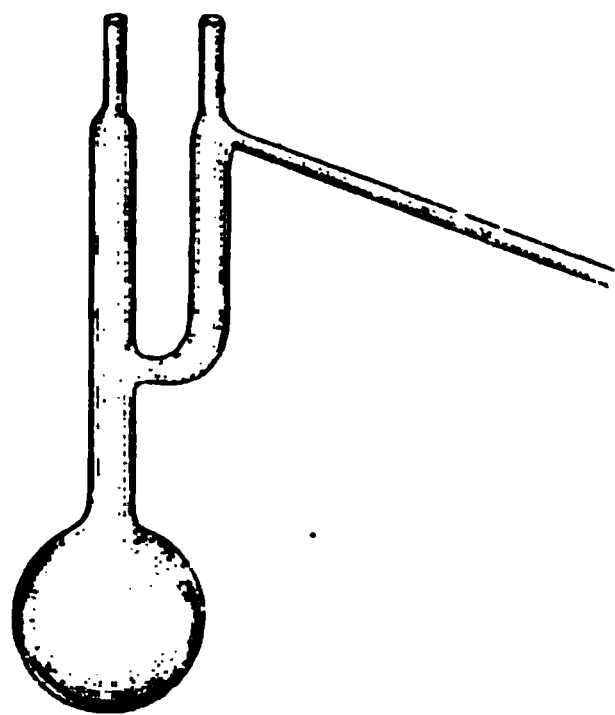


Fig. 35. Destillationskolben nach CLAISEN.

gefäß und dem Steigrohr ein cylindrisches Gefäß eingefügt wurde, das an dem eingezogenen Teil einen Ansatz trägt. In diesen wird mittel Stopfens ein an beiden Enden kapillar (möglichst fein) ausgezogenes Glasrohr eingesetzt. Das in den Siederaum mündende Kapillarende kann durch geeignete Stellung des Stopfens und infolge seiner Biegsamkeit leicht bis zur tiefsten Stelle des Kochgefäßes geführt werden, so daß die Wirkung der Ka-

<sup>1</sup> B. 24. 3375. — <sup>2</sup> B. 26. 2510. — <sup>3</sup> B. 24. 637. — <sup>4</sup> Ch. Z. 19. 751.

pillare bis zum letzten Augenblicke der Destillation zur Geltung kommt. Der Apparat ist von Bender und Hobein in München zu beziehen.

Der Kolbenhals bei den CLAISENSchen<sup>1</sup> Destillationskolben, welches die gegenwärtig wohl am meisten benutzten sind, und zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen, ist im Anschluß an das auf S. 31 besprochene KAHLBAUMSche Normalsiederrohr, zweiteilig. Das eine Stück dient zum Einbringen des Kapillarrohrs, der seitliche Ansatz zur Aufnahme des Thermometers. Die oberen Öffnungen sind von solcher Weite, daß ein Stück Kautschukschlauch bequem hinübergezogen und andererseits das Kapillarrohr und das Thermometer noch leicht durchgeschoben werden können. Sie können aber natürlich auch genügend groß für einfach durchbohrte Stopfen sein. Man vermeidet hier jedenfalls die Übelstände, welche die Anwendung der doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit sich bringt, nämlich das häufige Abbrechen der Kapillarfäden und das Zerdrücktwerden der Thermometer. Außerdem ist von ganz besonderer Wichtigkeit, daß bei ihnen bei stoßweisem Sieden ein Überschleudern der Flüssigkeit bis in den Kühler hier schon an sich weniger möglich, als bei einem einfachen Kolbenhals ist. So gut wie ganz kann es vermieden werden, wenn man in das Seitenrohr, das dann oben nicht verengt sein kann, gröbere Glasstücke, die nicht in den Siedekolben zu fallen vermögen, einfüllt, welche den Stoß der aufwärts geschleuderten Flüssigkeit brechen.

Noch sicherer wird dieses erreicht, wenn man einem Vorschlag von ANGELI<sup>2</sup> folgt. Nach ihm kommt es nämlich manchmal vor, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln bei kleinen Flüssigkeitsmengen Überhitzungen eintreten, durch die ein Teil der Flüssigkeit in die Vorlage geschleudert wird. Zur Vermeidung des Übelstandes füllt er nun den Destillierkolben fast vollständig mit Glaswolle, und erst, nachdem diese die Flüssigkeit aufgesogen hat, destilliert er aus einem Bade.

Den Raum über den groben Glasstücken kann man, wie CLAISEN weiter empfiehlt, — natürlich nur bei Flüssigkeiten von nicht zu hohem Siedepunkte, — mit Glasperlen ganz oder teilweise ausfüllen, und so die Vorteile der HEMPELSchen Kolonne mit der Vakuumdestillation verbinden. Auf letztere Weise hat er viel raschere Trennungen und viel schärfere Siedepunkte erzielen können als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Indes auch schon ohne die Glasstücke und Glasperlen machen sich infolge des vom Dampf zurückgelegten längeren Weges die Unterschiede des Erhitzens über freier Flamme und der Destillation aus einem Bade, welches letzteres Verfahren Verfasser also stets anwendet, nicht in dem Maße geltend, wie bei dem einfachen Kolbenhalse.

### Die Vorlagen.

Hat man Flüssigkeiten im luftverdünnten Raume zu destillieren, so kann man sich meist der gewöhnlichen Vorlagen bedienen, wie Fig. 23 zeigt. Erstarrt das Übergehende jedoch rasch, so müssen Verstopfungen im Kühlrohr eintreten, da man es an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, nicht von außen anwärmen kann. In solchem Falle bedient man sich deshalb direkt an die Kolben angeschmolzener Vorlagen von genügendem Fassungsraum. In ihnen kann dann das Erstarrende auch während der

<sup>1</sup> Ann. 277. 178. — <sup>2</sup> C. 1893. 2. 936.

Destillation durch Wiederanwärmen zum Schmelzen gebracht werden. Von den beiden abgebildeten Formen rührt die erste, sowie die Idee selbst, von ANSCHÜTZ, die zweite Form von MUENCKE her.

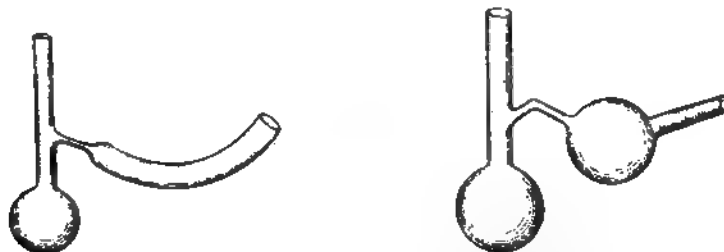


Fig. 36. Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage.

Also derartig kurze Ansätze genügen meist schon bei Destillationen im luftverdünnten Raume als Kühlvorrichtung, namentlich wenn man sie in Eiswasser legt oder, nachdem man sie mit Fließpapier umwickelt hat, mit Wasserleitungswasser berieselt. Fast stets reicht, falls diese Vorrichtung nicht genügt, aber ein längeres Glasrohr als Kühler infolge der Luftkühlung aus. Wirkliche Wasserkühler, wie wir sie auf Fig. 37 und Fig. 33 sehen, sind nur selten nötig.

#### Fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum.

Um bei Vakuumdestillationen die Vorlagen wechseln zu können, ohne die Destillation selbst unterbrechen zu müssen, sind zahlreiche Apparate angegeben worden. Falls die Vorlagen abnehmbar sein sollen, müssen sie ermöglichen, daß, obgleich das Vakuum im Destillationsraum erhalten bleibt, dennoch Luft wieder in die Vorlage strömt, da es sonst infolge des äußeren Luftdrucks unmöglich ist, sie los zu nehmen. Daher lassen sich an diesen Apparaten Dreiweghähne nicht umgehen, sobald es sich um größere Flüssigkeitsmengen handelt, während BRÜHL<sup>1</sup> für kleinere Mengen diese zu vermeiden verstanden hat, wie wir an seinem Apparate sehen.

Der bei *a* zu evakuierende, einerseits offene und mit abgeschliffenem Rande versehene Glaszylinder *A* ist durch einen aufgeschliffenen Deckel verschließbar. In den seitlichen Tubus des Cylinders *A* ist mittels Kautschukstopfens das Destillationsrohr *c* eingepreßt. Der centrale Tubulus *d* im Deckel

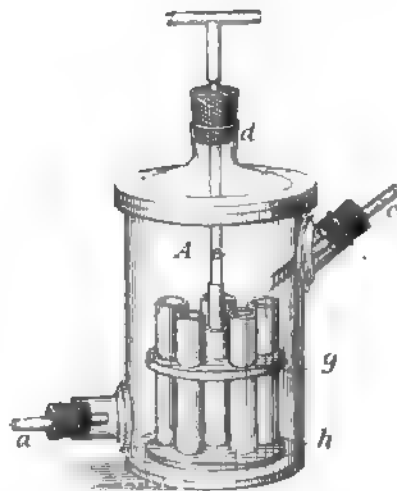


Fig. 37. Vorlage für fraktionierte Vakuumdestillation.

<sup>1</sup> B. 21. 3339 u. 36. 2510.



wird von einem mit Griff versehenen Glasstabe *e* durchsetzt, dessen Dichtung ebenfalls mittels eines Kautschukstopfens geschieht. Dieser Glasstab reicht fast bis zum Boden des Cylinders *A* und ist in einiger Entfernung vom unteren Ende durchbohrt. In die Bohrung ist ein Stift eingelassen, an welchen mittels Bajonettverschlusses der Rezipientenhalter angehängt werden kann. Dieser besteht aus einer Hülse, an welcher die Scheiben *g* und *h* befestigt sind. In ihre kreisförmigen Ausschnitte werden die als Vorlagen dienenden Probiergläser eingesetzt.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, nach dem Evakuieren des Cylinders *A* die Scheiben in ihm zu drehen, und so das Destillat fraktioniert in den einzelnen Gläschen aufzufangen, ohne irgend etwas am Apparate öffnen zu müssen. Als Dichtungsmittel für Deckel und Cylinder soll eine Mischung aus gleichen Teilen Wachs und Schweineschmalz dienen (s. S. 50). Der schon vor 12 Jahren konstruierte Apparat hat sich sehr bewährt und wird viel benutzt.

Wir geben weiter noch die Abbildung und Beschreibung zweier von LEDERER<sup>1</sup> angegebenen Vorlagen wieder. An sie soll sich die neueste, von FOGETTI angegebene Form schliessen und fügen wir hieran Abbildung und Beschreibung eines von BENDER und HOBEIN in München gelieferten Apparats, der sich nach des Verfassers Erfahrungen ausgezeichnet bewährt. Wir glauben, daß man mit einem dieser Apparate stets zum gewünschten

Ziele gelangen wird, und gehen auf die anderen vorgeschlagenen Konstruktionen deshalb nicht weiter ein.

Auf Fig. 38a sehen wir, wie das aus einem Kühler kommende Destillat in einen Vorstoß läuft, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein zweites Rohr zur Luftpumpe führt. Der Dreiweghahn *H* gestattet auch das als Vorlage dienende Kölbchen mit dem Destillationsapparat so zu verbinden, daß es ebenfalls luftleer gepumpt wird. Will man es abnehmen, nachdem eine Fraktion bei bestimmtem Siedepunkt übergegangen ist, so stellt man nun-

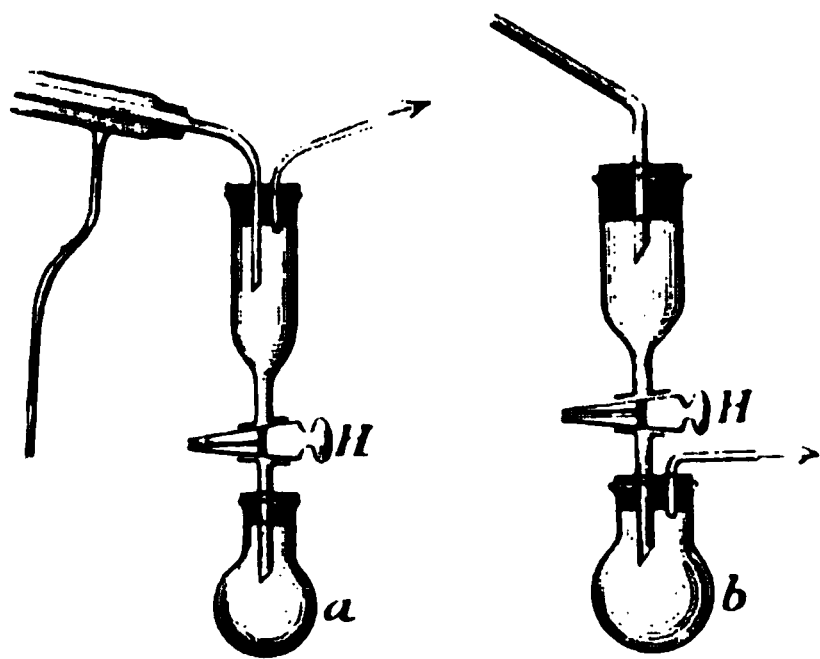


Fig. 38. Vorlagen für fraktionierte Vakuumdestillation.

mehr den Dreiweghahn um, daß wohl das Vakuum im Destillationsapparat bei fortarbeitender Pumpe erhalten bleibt, aber Luft in das Vorlagekölbchen treten kann. Hierauf kann man es abnehmen, durch ein anderes ersetzen und nach erneuter Hahnumstellung mit dem Fraktionieren fortfahren.

Fig. 38b gestattet während der Abnahme des Vorlagekölbchens nach entsprechender Umstellung des Dreiweghahns *H* die Luftpumpe abzustellen, und nach Ersatz desselben durch ein anderes erst dieses wieder luftleer zu pumpen, bevor man es von neuem mit dem Destillationsapparat in Verbindung setzt. Dieses ist bei 38a nicht angängig. Doch wird das geringe Luftquantum im Kölbchen durch eine gute Wasserluftpumpe so schnell nach dem Öffnen des Dreiweghahns abgesogen, daß es nicht viel zu bedeuten hat.

<sup>1</sup> Ch. Z. 19. 751.

FOGETTI<sup>1</sup> hat ganz neuerdings also folgenden Apparat zum fraktionsweisen Auffangen des Destillats bei Destillationen im luftverdünnten Raume angegeben, der sich ihm in dreijähriger Benutzung aufs beste bewährte.

Er umgeht wie der BRÜHLsche Apparat die Nothwendigkeit, daßs beim Wechsel der Vorlage jedesmal die Destillation unterbrochen werden muß, und besteht aus drei durch Verschmelzen luftdicht in einander gefügten Scheidetrichtern. Jede der drei Kugeln ist in entsprechender Höhe mit einem seitlichen Ansatz mit Glashahn versehen, die oberste Kugel trägt aus praktischen Gründen sogar zwei solcher Ansätze. Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen. Hahn *c* steht mit der Saugpumpe in Verbindung. Bei geschlossenen Hähnen *d*, *e* und *f* und offenen Hähnen *a*, *b* und *c* wird die erste Fraktion in der

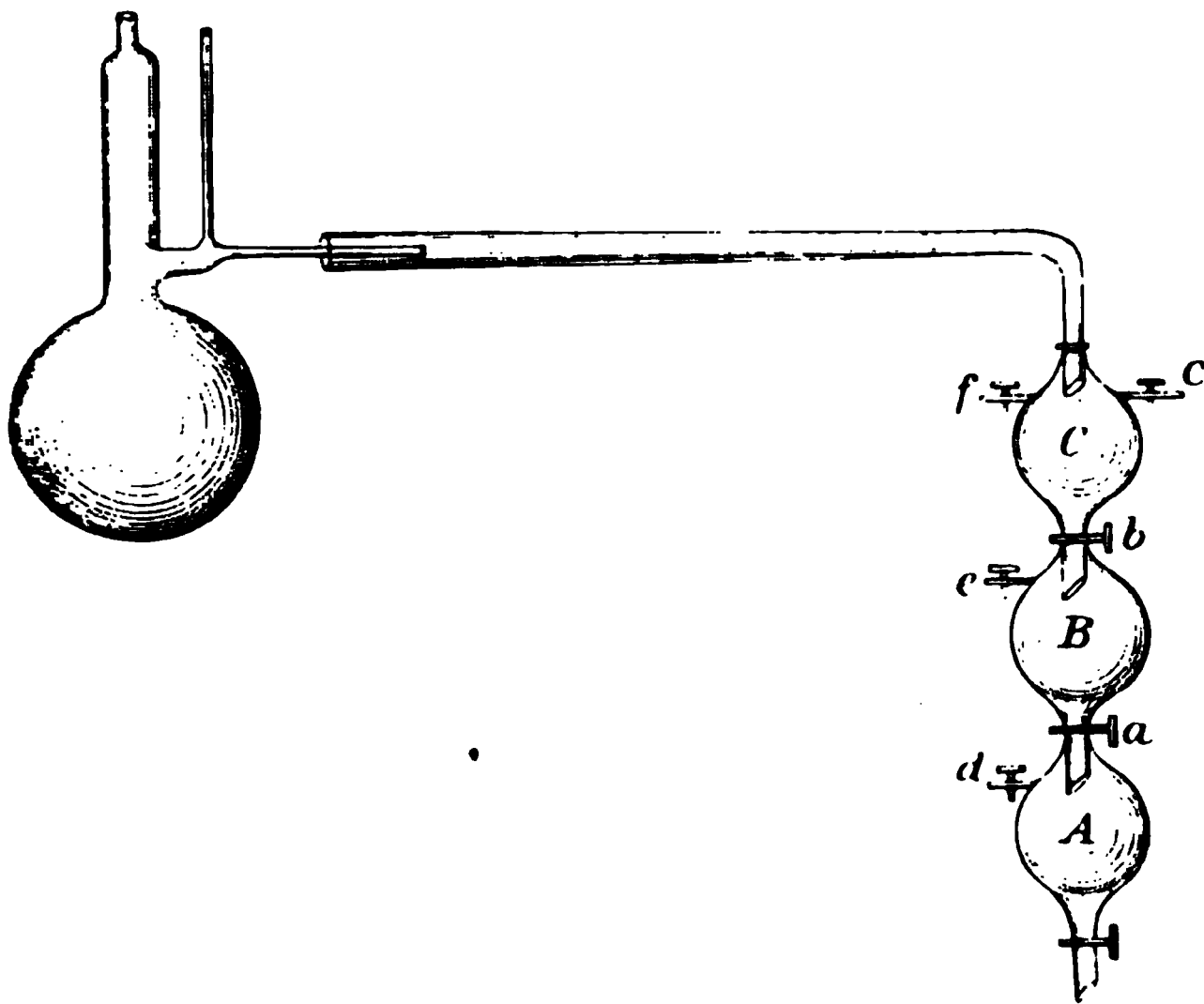


Fig. 39. Apparat für fraktionierte Vakuumdestillation.

Kugel *A* aufgefangen. Beim Wechseln der Fraktion wird Hahn *a* geschlossen und Kugel *A* entleert. Die zweite Fraktion sammelt sich in Kugel *B*. Beim Wechseln derselben wird Hahn *b* geschlossen und Kugel *B* entleert. Während die dritte Fraktion sich in Kugel *C* ansammelt, werden Kugeln *A* und *B* mittelst einer eigenen Saugpumpe evakuiert, bis dieselbe Verdünnung wie in Kugel *C* erreicht ist. Um nun eine vierte Fraktion aufzufangen, wird der Inhalt von Kugel *C* durch Öffnen der Hähne *a* und *b* nach Kugel *A* gebracht und Hahn *a* geschlossen. Während die vierte Fraktion in Kugel *B* aufgefangen wird, wird Kugel *A* entleert etc. Dieser Apparat lässt sich auch durch Zusammenfügen von Scheidetrichtern unter Anwendung von doppelt durchbohrten Gummistopfen und gebogenen Glasröhren mit Quetschhähnen improvisieren.

Wir geben nun noch zum Schluss die Abbildung des erwähnten vollkommen montierten größeren Apparates für fraktionierte Destillation im luft-

<sup>1</sup> Ch. Z. 1900. 374.

verdünnten Raum, der ebenfalls mit Hilfe einiger Glashähne herstellbar ist. Das äußere Rohr eines CLAISENSchen Kolbens sehen wir mit Glassplitters gefüllt, und über diesen das Thermometer. Die Destillation erfolgt aus einem Metallbade, das wie auch KRAFFT<sup>1</sup> empfiehlt, Woodsche Legierung enthält. Das Destillat gelangt direkt in eine Art von Vorstofs, indem sich nur höchst selten Kühler einzuschalten als nötig erweist. An dem Vorstofs sitzt einmal ein Hahn *C* mit nicht zu enger Bohrung, der zur Vorlage führt, zweitens steht dieser Vorstofs durch ein Rohr *A*, welches durch eine geeignete Biegung den Ablauf von Destillat unmöglich macht, mit dem Vakuumreservoir, der Luftpumpe und dem Manometer in Verbindung. Als

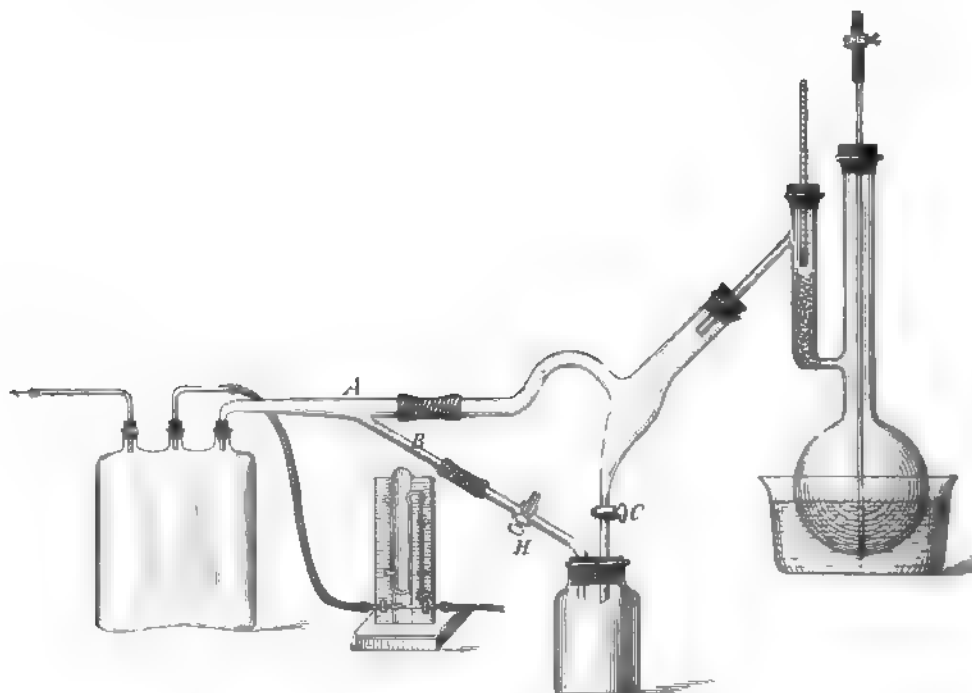


Fig. 40. Größerer Apparat für fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume.

Vakuumreservoir dient eine etwa 3 l haltende, dreifach tubulierte Flasche. Von der Vorlage führt ausserdem mittels doppelt durchbohrten Stopfens ein Rohr *B* nach dem Rohr *A*. Auch das Rohr *B* ist durch einen Hahn *H* absperrbar, der aber an dieser Stelle ein Dreiweghahn ist. Er ermöglicht, sobald die Vorlage gewechselt werden soll, sie ohne Aufhebung des Vakuums im Destillationsraum mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen und so abnehmbar zu machen. Das während des Auswechslens der Vorlage ankommende Destillat sammelt sich in der kurzen Zeit, die dieses erfordert, über dem Hahn *C*, und läuft nach wiederhergestelltem Vakuum in die neu herangebrachte Vorlage. Um den Apparat beweglicher zu machen, sind die Röhren

<sup>1</sup> B. 28. 2588.

*A* und *B* durchschnitten, und mit Kautschukröhren wieder verbunden. Selbstverständlich kann man an Stelle der in der Abbildung wiedergegebenen Vorlage auch die drehbare Vorlage BRÜHLs einschalten.

### Abhaltung der Feuchtigkeit.

Ist die von der Wasserluftpumpe her in den Apparat tretende Feuchtigkeit störend, so schaltet man zwischen beiden ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr ein.

Andererseits braucht man hochsiedende Oele nicht erst, wie es bei gewöhnlichen Destillationen, um bei diesen das Stossen zu vermeiden doch stets zu empfehlen ist, durch irgend ein Trockenmittel, wie Chlorcalcium, vom Wasser zu befreien, sondern man kann sie bei vermindertem Druck direkt destillieren, indem hier zuerst das Wasser übergeht. So teilt KROEVENAGEL<sup>1</sup> mit, daß, wenn man im Destillationsapparat rohen Methylendimalonsäureester bei 12 mm Druck längere Zeit auf 50° erwärmt, alles Wasser fortgeht, worauf der Ester selbst zwischen 190° und 200° ruhig überdestilliert.

### Die Tiefe des Minderdrucks während der Destillation nebst Regulierung des Vakuums.

Vor 15 Jahren empfahl noch KRAFFT<sup>2</sup> speziell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe seine geringfügigen Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als bei sehr kleinen Pressionen. Unter diesem tritt, wie er bemerkt, außerdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stossen siedender Flüssigkeiten, über das wir bereits ausführliches gehört haben, kaum jemals auf. Er liegt aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug. Namentlich aus dem als vorletzten angeführten Grunde will es mir scheinen, als ob bei einem Druck von 100 mm weit weniger gearbeitet wird, als vielleicht angebracht ist. Sehr häufig mag es bei ihm möglich sein, mit dem gleichen Erfolge, an Stelle eines komplizierteren, einen ganz gewöhnlichen, etwa aus einem CLAISENSchen Kolben und einer Retortenvorlage hergestellten Apparat zu benutzen, den man luftdicht mit der Luftpumpe verbindet, wobei, wenn man Glassplitter ins Aussenrohr giebt, jedes Luftdurchsaugen überflüssig sein mag.

Um die Pressionen in einem so einfachen Apparate stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wieder herstellen zu können, schaltet KRAFFT zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche *A* (Fig. 41) ein, welche bei genügender Grösse zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäßig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also als Vakuumreservoir fungiert. Kommuniziert nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoffgas- oder Kohlensäuregasometer) vermittelt des mit zwei Hähnen versehenen Apparats *B*, deren äußerer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzufluß der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

<sup>1</sup> B. 27. 2346. — <sup>2</sup> B. 15. 1692.

Einen anderen Regulator hat KAHLBAUM<sup>1</sup> angegeben, der bei dieser Gelegenheit sich 5 Jahre nach KRAFFT<sup>2</sup> Vorschlag dahin äusserte, daß man zur vollen Ausnutzung der Vorteile der Destillation im luftverdünnten Raume erst dann komme, wenn der Druck auf oder unter 25 mm gesunken ist. Diese Anschauung ist jetzt auch allgemein, vielleicht also zu Unrecht, acceptiert, und da die jetzt gebräuchlichen Wasserluftpumpen ein Vakuum von 15 mm und weniger mit Leichtigkeit liefern, pflegt meist bei diesem gearbeitet zu werden.

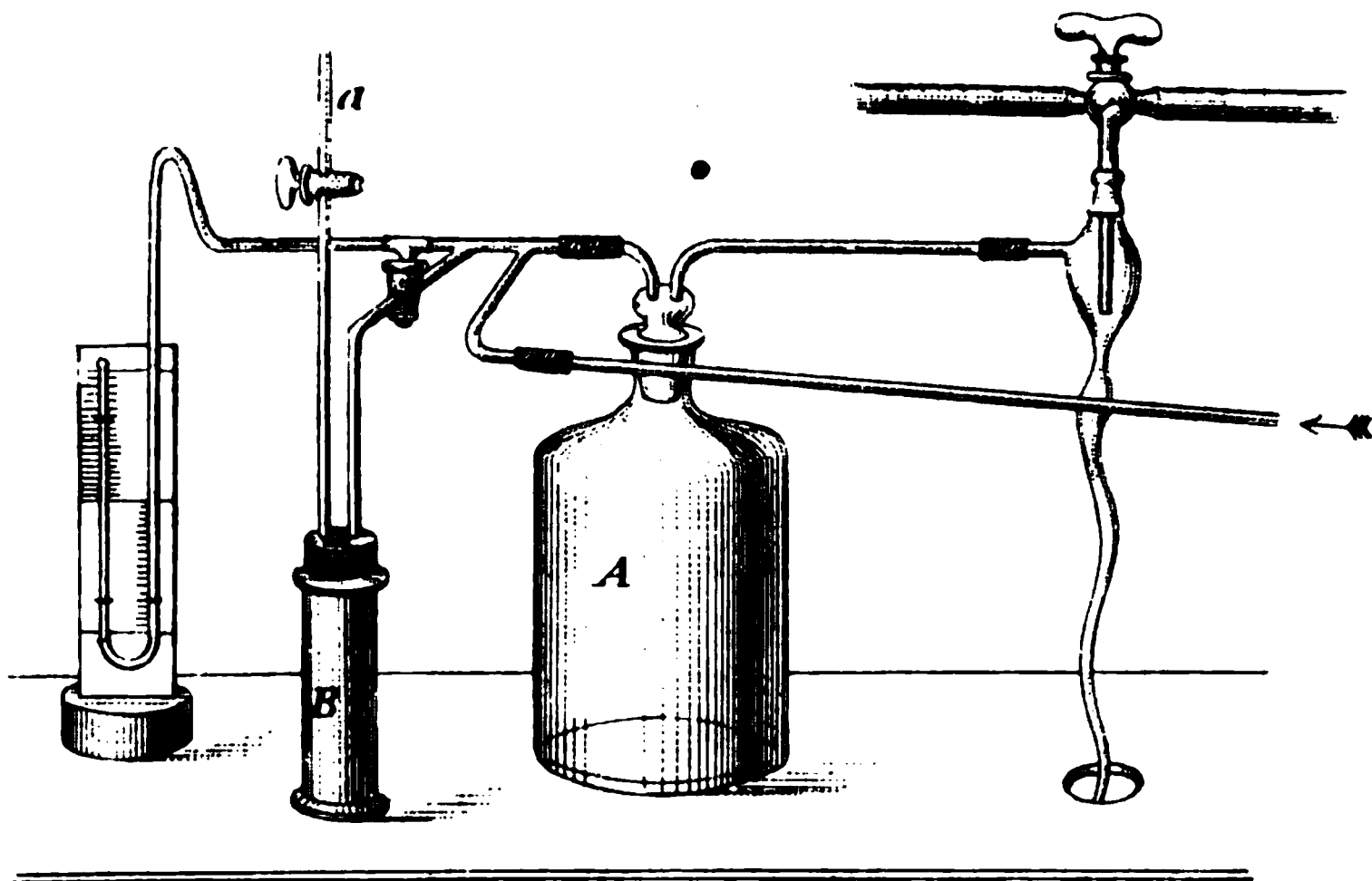


Fig. 41. Vakuumdestillation mit Druckregulator.

KRAFFT<sup>3</sup> hat dann im Jahre 1895 mit WEILANDT gezeigt, daß man im wirklich luftleeren Raume allerdings Resultate erhält, die die selbst bei sehr niedrigen Drucken erzielbaren wiederum gänzlich hinter sich lassen. Die Notwendigkeit der Destillation im wirklich luftleeren Raume wird aber immer nur Ausnahmefall sein. Die zur Herstellung solcher Luftleere von ihm benutzte Pumpe ist im vorangehenden bereits beschrieben. Sein erster großer, mit der neuen Methode erzielter Erfolg war bekanntlich die Darstellung von Milchsäure in krystallisiertem Zustande,<sup>4</sup> wovon man sich über ein Jahrhundert vergeblich bemüht hatte. Destilliert man Milchsäure bei irgendwie höherem Druck, so bleibt sie entweder wasserhaltig, oder verliert teilweise Wasser und geht in Laktid oder Milchsäureanhydrid über, worauf die eigentliche Säure nicht mehr krystallisiert. Bei dem von ihm mit der beschriebenen Luftpumpe erzielten Vakuum blitzt, wie er nachher fand, bereits das Kathodenlicht auf, und so bezeichnet er jetzt seine Methode als:

### Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.<sup>5</sup>

Die Vakuumdestillation im strengsten Sinne des Wortes ist bis zu dieser Lösung der Frage durch KRAFFT eine nur unvollkommen gelöste Aufgabe

<sup>1</sup> B. 25. 2885. — <sup>2</sup> B. 20. 1834. — <sup>3</sup> B. 29. 1316. — <sup>4</sup> B. 28. 2591.

<sup>5</sup> B. 29. 1317.

blieben, wie man aus den Erfolgen seiner Versuche zu schliessen berechtigt ist. Dieser Misserfolg ist wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben. Wie er zunächst zeigte, ist die Messung tiefster Drucke oder richtiger gesagt, des Verschwindens derselben vermittelt der Quecksilbermanometer eine unsichere und für die eigentliche Vakuumdestillation daher ungenügende Methode, so als man kein sicheres Urteil über den Minderdruck, bei welchem man arbeitet, auf diesem Wege haben kann. Sodann gelingt es nur bei solchen Substanzen, die unter gewöhnlichem Druck sehr schwer und meist nicht ganz unzersetzt flüchtig sind, die Siedetemperatur beim völligen Vakuum mit Leichtigkeit und Schärfe zu bestimmen, da alle anderen Körper bei 1 mm Druck entweder gasförmig sind, oder die Flüchtigkeit des Äthers und Chloroforms besitzen, was die Herstellung eines grossen Vakuums natürlich sehr erschwert.

Da also Manometer hier als Druckmesser nicht mehr brauchbar sind, verbindet er seinen Apparat mit einer HITTORFSchen Röhre, in der das Aufblitzen des Kathodenlichts das Verschwinden des messbaren Drucks, oder wohl richtiger das Vorhandensein eines völligen Vakuums anzeigt.

Bei den Milchsäuredestillationen erschien es ihm seiner Zeit in Rücksicht auf etwaige Wasserabspaltung nötig, zwischen dem Destillationsapparat und der Pumpe ein Chlorcalciumrohr mit lockerem Wattepfropfen einzuschalten, um jede Möglichkeit einer Stauung von Dampfspuren, — die längere Zeit fortgesetzt, einen etwas höheren Druck im Siedeapparat gegenüber dem durch das Manometer angezeigten, veranlassen können — zu beseitigen. Bei den folgenden Versuchen konnte dieses Chlorcalciumrohr weggelassen werden. Bei Eiskühlung der Vorlage kommen dann für Substanzen, die im Vakuum bei  $100^{\circ}$  und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfnengen in die direkt vermittelt eines Glasrohrs angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase ganz fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Nebeln und Bläschen, welche bei der gewöhnlichen Destillation doch häufig sehr stört (siehe S. 22), nicht möglich und bei hinreichender Abkühlung bleibt das Destillat im flüssigen oder erstarrten Zustande, bis auf schwer wahrnehmbare Spuren, vollständig in der Vorlage zurück. Neben der Abkühlung der Vorlage besteht ein kleiner Kunstgriff, um das Übergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und zugleich auch den Druck auf das äusserste Minimum zu reduzieren, darin, daß man von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage giebt und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren

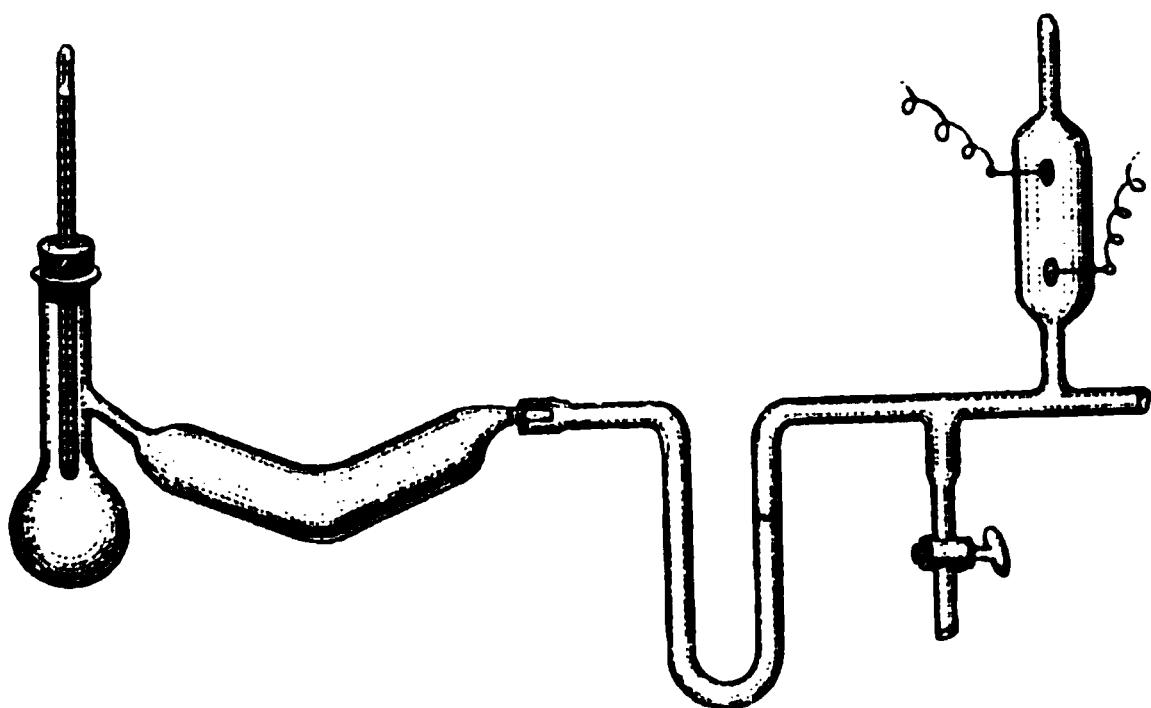


Fig. 42. Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.

läßt. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuchs, eine grössere Anziehung aus, als es die nackten Glaswände thun.

Die HITTORFSche Röhre für diese Art der Destillation kann man in sehr einfacher Weise aus cylindrischen, 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren herstellen, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt. Da die jedesmalige Prüfung nur kurze Zeit dauert, bleibt dieser äusserst einfache, natürlich auch durch bessere Röhren ersetzbare Apparat recht lange brauchbar. Licht giebt er bereits bei Anwendung eines BUNSENSchen Elements und eines ganz kleinen RUHM-KORFFSchen Funkeninduktors.

Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, muß in den der Pumpe zunächst, also vor den Dämpfen des siedenden Körpers liegenden Teilen des Apparats die dem Kathodenlicht entsprechende außerordentlich weitgehende Verdünnung von etwa ein Millionstel Atmosphäre eingetreten sein.

Für die Siedepunktsbestimmungen, deren Erfolge im Nachstehenden teilweise als Beispiele mitgeteilt werden, bedienten sich KRAFFT und WEILANDT stets eines Destillationskolbens von ca. 15 ccm Inhalt.

Das Thermometer war so eingesetzt, daß es sich 20—30 mm über der siedenden Flüssigkeit befand, so daß über der Quecksilberkugel bis zum Abflusrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm vorhanden war, und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch stiegen. Letzteres wurde auch bei flottem Destillieren stets innegehalten, wenn der Hals des Kolbens noch einige Centimeter höher war, wodurch der Kautschukpfropfen geschont wurde. Sämtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt.

Der Destillierkolben steht durch Kautschukschlauch oder durch einen Schliff mit einer Glasröhre in Verbindung, an welche die HITTORFSche Röhre in der abgebildeten Weise angeschmolzen ist. Die Vakuumablesung wird somit im Destillationsraume selbst ausgeführt, und man kann sicher sein, daß über den destillierenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet.

Für die Bestimmung werden jedesmal 3—4 g Substanz eingefüllt, und der Versuch wird abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befindet. Die Vorlage bedeckt man mit nassem Fließpapier und Eisstückchen, was wohl stets zur völligen Kondensation bei schwerer flüchtigen Körpern ausreicht. Wir lassen jetzt einige Angaben über Siedepunkte bei 15 mm Druck und in der gänzlichen Luftleere folgen:

Substanz	Siedepunkt im Vakuum	Siedepunkt bei 15 mm	Differenz
Heptadekan $C_{17}H_{36}$	81,0°	170,0°	89,0°
Nonadekan $C_{19}H_{40}$	111,0	193,0	82,0
Eicosan $C_{20}H_{42}$	121,0	205,0	84,0
Tricosan $C_{23}H_{48}$	142,5	234,0	91,5
Dotriacontan $C_{32}H_{66}$	205,0	310,0	105,0
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	138—139	215,0	77,0
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	154,5—155,5	232,5	78,0
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	153,0	232,5	79,5



Die Beschreibung des Verfahrens und Abbildung des Apparates zeigen, daß KRAFFT und WEILANDT die Aufgabe der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts so vollkommen und in so einfacher Form gelöst haben, daß bei dem geringen Bedarf an Mitteln selbst kleinere Laboratorien sich ihrer bedienen können. Bei nochmaliger Herabsetzung des Siedepunkts um  $80^{\circ}$  wird gewiß mancher schwerflüchtige Körper, der bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation nur unter beginnender Zersetzung siedet, noch unverändert überzutreiben sein, worüber wir weiteres im Abschnitt „Sublimation“ finden. Für im gewöhnlichen Vakuum unzersetzt flüchtige Substanzen wird man sie natürlich nicht anwenden.

### Destillation unter Überdruck.

Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY<sup>1</sup> für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im großen angestellt und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium<sup>2</sup> bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daß der leere, nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca.  $350^{\circ}$  wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen, und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produkts beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYSchen Apparat verlaufen.

Im vorangehenden Abschnitt finden wir besondere Angaben über die Destillation bzw. das Verhalten von:

*Aceton aus Bariumacetat* S. 45.

*Aceton aus Calciumacetat* S. 41.

*Acetonylacetone* S. 40.

*Amidonaphtonitril aus naphthylaminsulfosaurem Natrium und Cyankalium* S. 46.

*Anhydrofenchonkarbonsäure aus dem Bleisalz* S. 47.

*Anissäureester aus Calciumanisat* S. 45.

*Benzol* S. 35.

*Butyraldehyd aus Calciumbutyrat* S. 44.

*Cumalin aus cumalinsäurem Quecksilber* S. 47.

*Cyanchinolin aus chinolinsulfosaurem Kalium und Cyankalium* S. 46.

*Decylen aus Bariumdecylat* S. 46.

*Heptadekan* S. 64.

*Heptan aus Bariumazelaat* S. 45.

*Inosit* S. 47.

*Isocumarin aus isocumarinkarbonsäurem Silber* S. 47.

*Methan aus Calciumacetat* S. 41.

*Methylendimalonsäureester* S. 61.

*Milchsäure* S. 62.

*$\alpha_1$ -Naphthyl- $\beta_1$ -sulfosäure*

*aus  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure* S. 42 u. 45.

*Nitrobenzol* S. 40.

*Nitropropylen* S. 40.

*Oxychinolin aus oxycinchoninsäurem Silber* S. 46.

*Ölsäure* S. 64.

*$\beta$ -Phenyl-naphtalin aus Chrysochinon* S. 45.

*$\alpha$ -Pipicolin* S. 40.

*Skatolkarbonsäure* S. 39.

*Stearinsäure* S. 64.

*Terpentinöl* S. 32.

*Tetrachlorkohlenstoff* S. 35.

*Toluol* S. 40.

*Veratrumsäureester aus Calciumveratrumnat* S. 45.

*Xanthon aus Fluoransäure* S. 45.

<sup>1</sup> D. R.-P. 37728. — <sup>2</sup> B. 21. 1818 und B. 26. 1437.

## Dialyse.

Die Dialyse ist ein Verfahren, um aus einer Lösung, die nicht krystallisierende und krystallisierende Körper nebeneinander enthält, letztere zu entfernen. Sie beruht bekanntlich darauf, daß letztere in gelöstem Zustande durch Membranen diffundieren, was erstere nicht thun.

Ursprünglich hat man als Membran tierische Blase benutzt. Dieses ist aber jetzt ganz aufgegeben und benutzt man nur noch Pergamentpapier. Da tierische Blase niemals ganz gleichmäßig ist, gehen durch sie stets auch Spuren kolloidaler Substanzen durch, was bei Pergamentpapier nicht vorkommt.

Eine sehr fördernde Form der Dialyse ist die in Schläuchen (siehe weiterhin). Solche fertigen Schläuche sind käuflich zu haben. Sie sind zuerst in der Kriegszeit des Jahres 1870 für die „Erbswurstfabrikation“ hergestellt worden.

Bringt man in solchen Schlauch, wie ihn und die Art seiner Befestigung Fig. 45 wiedergibt, z. B. Kochsalzlösung und hängt ihn in einen Cylinder, so wird nichts von der Lösung nach außen dringen. Füllt man aber den Cylinder mit Wasser, so wird nunmehr Osmose eintreten, und der Austausch zwischen dem Kochsalz innerhalb des Schlauches und dem äußeren Wasser so lange andauern, bis die Kochsalzlösung innen und außen gleich stark ist. Hat man in den Schlauch zugleich etwas nicht diffundierendes, z. B. Hühner-eiweiß, gegeben, so wird dieses in der Flüssigkeit innerhalb des Schlauches bleiben, so daß es auf diesem Wege durch Erneuerung des äußeren Wassers schließlich ganz vom Kochsalz befreit werden kann.

Da nun alle natürlich vorkommenden Eiweißlösungen auch zugleich gelöste Salze enthalten, ist dies ein sehr viel benutzter Weg, weil er der einzig brauchbare ist, um den Eiweißlösungen die mit ihnen in der Lösung gleichzeitig vorhandenen krystallisierbaren Salze zu entziehen.

Für die praktische Ausführung der Dialyse sind jetzt folgende Verfahren die gebräuchlichsten. Das erste und einfachste rührt von GRAHAM,<sup>1</sup> der sich zuerst ernstlich mit den Erscheinungen bei der Dialyse beschäftigt hat, her.

Der Dialysator besteht hier noch in weiter nichts, als einem flachen Gefäß, dessen Boden mit Pergamentpapier überbunden ist, und man läßt ihn

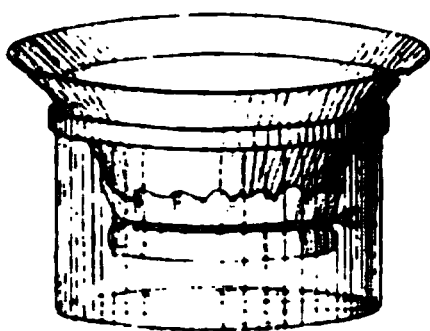


Fig. 43. Dialysator.

auf der Flüssigkeit, die fast stets Wasser sein wird, schwimmen. Nach gewisser Zeit, wenn im äußeren Gefäß im Verhältnis zum inneren sich viel Flüssigkeit befindet, ist ein großer Teil der krystallisierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm des Verfahrens kann folgendes hingestellt werden:

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion die Membran recht groß und bringt die spezifisch schwerere Flüssigkeit in den Dialysator, der so im Wasser hängt, daß die Membran nicht nach innen hineingedrückt wird.

Zur quantitativen Entfernung der ursprünglich im Dialysator A vorhandenen Salze ist natürlich häufige Erneuerung des äußeren Wassers nötig.

<sup>1</sup> J. Ch. 3. 6. und 257.

Dadurch wird diese sich sonst durch ihre Einfachheit empfehlende Art der Dialyse unbequem und zeitraubend.

Höhere Temperatur, sowie öfteres nicht zu starkes Schütteln beschleunigt bei wässrigen Lösungen den Verlauf der Dialyse. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den etwaigen wässrigen Inhalt von *A* nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

Zur Beschleunigung des Verfahrens dienen auch doppelseitige Dialysatoren, bei denen als Gefäß für das Wasser ein entsprechend großes Präparatenglas dient, wie wir das auf Fig. 44 sehen.

Seitdem Schläuche aus Pergamentpapier zu Gebote stehen, ist man also meist zu diesen übergegangen, bei denen die ununterbrochene Zuführung des

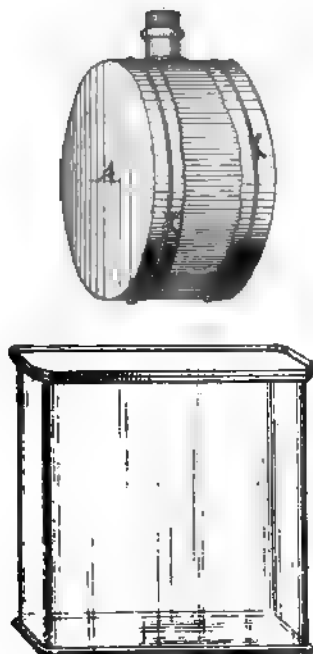


Fig. 44. Doppelseitiger Dialysator.

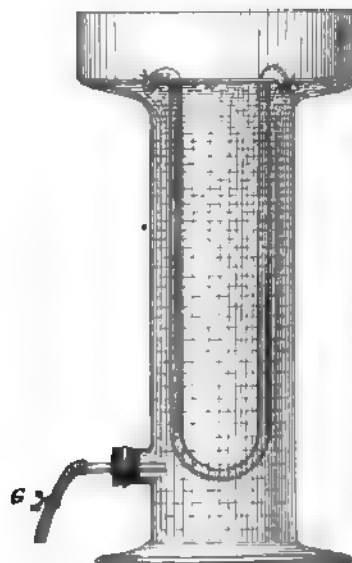


Fig. 45. Schlauchdialysator.

äußeren Wassers und damit eine Art von Auswaschen der löslichen Salze sich leicht erreichen läßt. Man benutzt für diesen Zweck einen möglichst hohen Cylinder, weil von diesem die Länge des verwendbaren Schlauches abhängt, der mit einem erweiterten Kopf versehen ist. In diesen Kopf legt man einen Glasstab, an dem die beiden Enden des Schlauches befestigt werden, nachdem er mit der zu dialysierenden Flüssigkeit gefüllt ist. Jetzt läßt man von der Wasserleitung her, nachdem der Cylinder mit Wasser gefüllt ist, ununterbrochen weiteres Wasser in ihn tropfen. Der Ablauf desselben erfolgt von unten, indem man den Quetschhahn am Gummischlauch *G* entsprechend einstellt. Diese Entleerung am unteren Teil des Cylinders hat den Vorteil, daß die mit Salz beschwerte Flüssigkeit an der tiefsten Stelle abläuft.

Nimmt man dagegen die Dialysierung in einem gleichen Cylinder vor, der unten geschlossen ist, so muß man mittels eines Glasrohrs das Wasser am Boden des Cylinders eintreten und oben überlaufen lassen. In diesem Falle müssen also die salzreichen schwereren Flüssigkeitsschichten nach oben gehoben werden. Immerhin läßt sich auch auf letzterem Wege ganz gut dialysieren, so daß für die Methode der Besitz eines am Fufse tubulierten Cylinders nicht so unbedingt erforderlich ist.

Hat man genügend lange mit Wasserleitungswasser dialysiert, was man durch Prüfung des ablaufenden Wassers mittels eines geeigneten Reagens feststellt, so verwendet man zum Schluss einige Male destilliertes Wasser zum Füllen des Cylinders, und kann so leicht den Inhalt des Schlauchs auch chlor- und schwefelsäurefrei waschen.

SIEGFRIED<sup>1</sup> ist durch das Bedürfnis nach einer schnell und zuverlässig arbeitenden Dialysiervorrichtung zur Konstruktion des nebenstehend

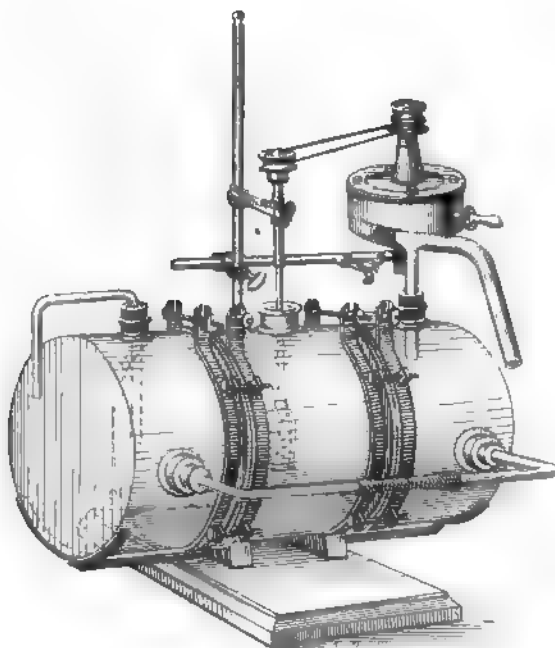


Fig. 46. Dialysator nach SIEGFRIED.

abgebildeten Apparats veranlaßt worden. Derselbe besitzt drei Glasgefäße, von denen die beiden äußeren die Form eines größeren Handexsiccators, das mittlere die eines Ringes haben. Zwischen diesen mit angeschmolzenen und abgeschliffenen Krämpen versehenen Gefäßen werden zwei Scheiben von Pergamentpapier, durch Gummiringe gedichtet, mittels federnder, an den Krämpen anliegenden, durch vier Schrauben zusammengespresster Messingringe wasserdicht befestigt. Durch diese Pergamentpapierscheiben wird der Inhalt des Glasringes, welcher zur Aufnahme der zu dialysierenden Flüssigkeit dient, abgegrenzt.

Die beiden äußeren Gefäße tragen je einen seitlichen und einen oberen Tubulus. Die seitlichen Tuben kommunizieren durch rechtwinklig gebogene, mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch verbundene Glasröhren. Das mittlere Gefäß besitzt oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer eingeführt ist. Dieser Rührer wird durch eine Wasserturbine, die sich an demselben Gestell, auf dem der Apparat montiert ist, befindet, bewegt. Mit

<sup>1</sup> B. 31. 1825.

ilfe eines auf den oberen Tubus des in der Figur rechts gelegenen Gefäßes aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfließende Wasser den Apparat geleitet während der Überfluß durch das nach unten gerichtete Ende des T-Rohres nach außen tritt. Das durch das rechte Gefäß fließende Wasser drängt das Wasser aus diesem Gefäß durch die Verbindungsrohre in das links seitliche Gefäß, aus dem es durch den oberen Tubus mittels einer kurz abgeschnittenen Glasröhre nach außen fließt.

Bei diesem Apparate werden Undichtigkeiten, wie sie beim Knicken von Argamentschläuchen vorkommen, vermieden. Die zu dialysierende Flüssigkeit läßt sich während der Dialyse beobachten und wird durch den Rührer ungesetzt gemischt, so daß die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit eliminiert wird. Der Vorteil des auch sonst sehr empfohlenen Mischens kommt um so mehr zur Geltung, je durchlässiger die verwendete Membran ist.

Der Apparat ist von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. Will man ihn zum Schluß destilliertes Wasser verwenden, so wird man natürlich das gesamte aus der Turbine fließende Wasser nach außen ableiten.

Als Beispiel der praktischen Anwendung des Verfahrens möge eine Gewinnung von Pseudopepton<sup>1</sup> von NEUMEISTER ausgeführte Dialyse mitgeteilt werden. Hühnereiweiß wurde von ihm schwach mit Essigsäure gesäuert und durch Aufkochen koaguliert; das Filtrat ward darauf mit Ammonsulfat gesättigt, und der durch dieses bewirkte Niederschlag abfiltriert und mit gesättigter Ammonsulfatlösung gehörig ausgewaschen. In klarem Wasser löste sich sodann die auf diese Art erhaltene Fällung, das Pseudopepton, fast vollkommen, und durch mehrtägige Dialyse wurde das Pseudopepton von der Fällung her anhaftende Sulfat völlig entfernt, ohne daß wesentliche Mengen der Substanz, deren Darstellung beabsichtigt war, diffundierten. Die salzfrei gewordene Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade konzentriert und lieferte allmählich eine glasige Ausscheidung. Aus der Mutterlauge von dieser lief sich durch Alkohol noch eine Gallerte abscheiden, die die gleichen Eigenschaften wie die erste Ausscheidung gegenüber den gebräuchlichen Reagentien zeigte. Nach seinem Verhalten zu diesen erhielt das so dargestellte Präparat dann den Namen Pseudopepton.

Es gelingt auch, das Wasser in kolloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen, und GRAHAM gewann so Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. SCHNEIDER<sup>2</sup> hat jetzt sogar kolloidales Silber in alkoholischer Lösung darzustellen gelehrt.

## Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit Destillationen verbindet man manchmal ein Durchleiten der Dämpfe und Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal eine glühende Röhre passieren lassen, so erhitzt man ein eisernes Rohr, oder in Ermangelung eines solchen

<sup>1</sup> Z. B. 27. 372. — <sup>2</sup> B. 25. 1166.

und in Rücksicht auf etwaige chemische Einwirkungen ein Glasrohr im Verbrennungsofen und läßt durch dieses die Dämpfe hindurchgehen.

KRÄMER und SPILKER<sup>1</sup> haben ein zwisehenkliges Rohr von hier ab-

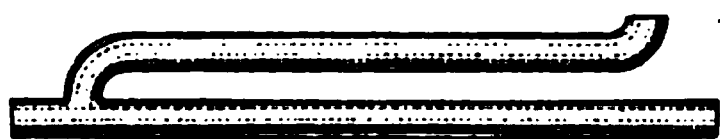
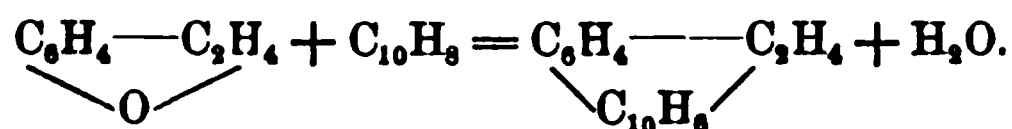


Fig. 47. Glührohr.

gebildeter Form (Fig. 47) empfohlen, dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen erhitzt wird, während der obere wohl als Vorwärmer dient. Bei dunkler Rotglut z. B. läßt es Cumarondampf unzer-

setzt durch, spaltet dagegen aus gleichzeitig durchgeleitetem Cumaron- und Naphtalindampf Wasser ab und liefert Chrysen,



In vielen Fällen ist es nach LÜDDENS<sup>2</sup> vorteilhaft, mit den Dämpfen zugleich Kohlensäure durch das glühende Rohr zu leiten, um ihr zu langes Verweilen in ihm zu vermeiden. Als er in dieser Art mit Benzoldampf verfuhr, erhielt er Diphenyl, ohne daß sich viel Kohle abschied.



Handelt es sich aber darum, die Dämpfe wiederholt durch glühende Röhren gehen zu lassen, weil ein einmaliges Passieren nicht genügt, so bedient man sich etwa einer Vorrichtung von der Art, wie sie LA COSTE und SORGER<sup>3</sup>

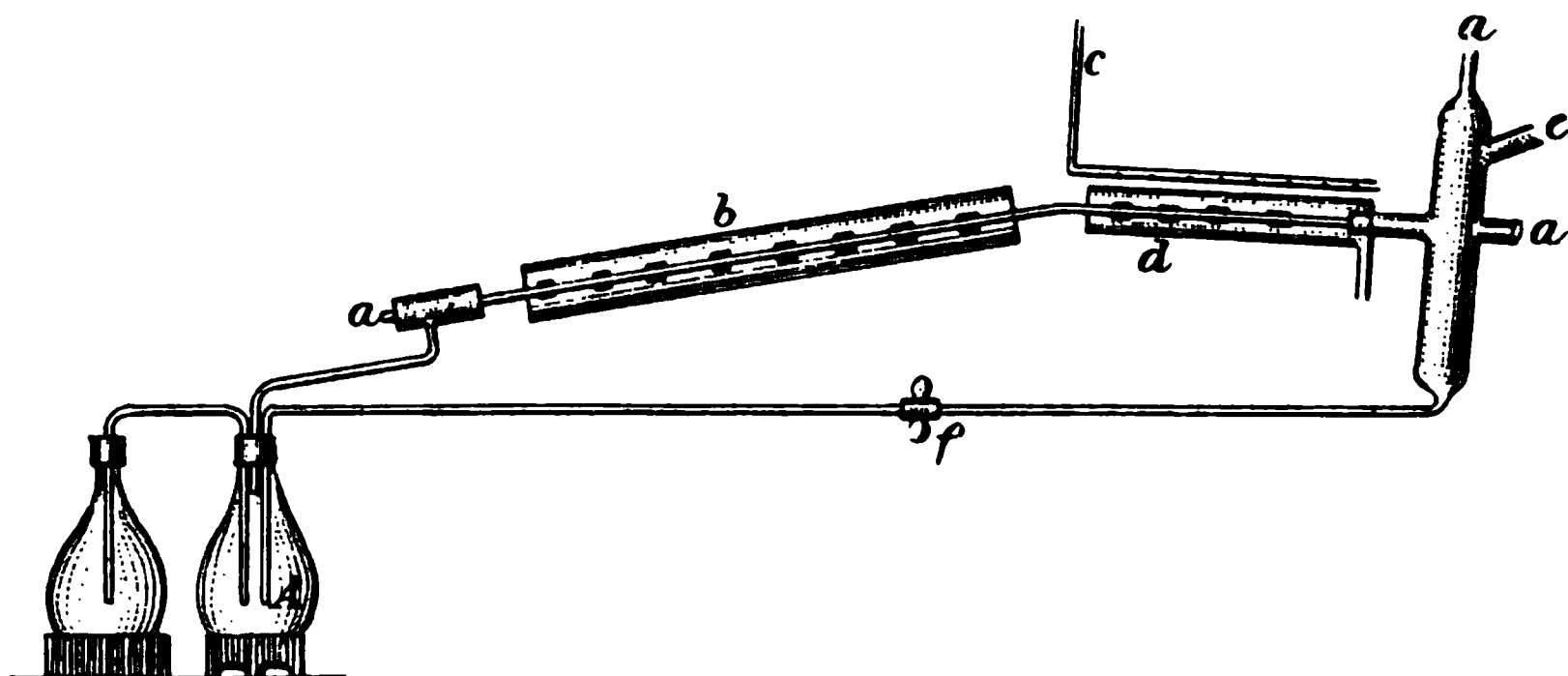


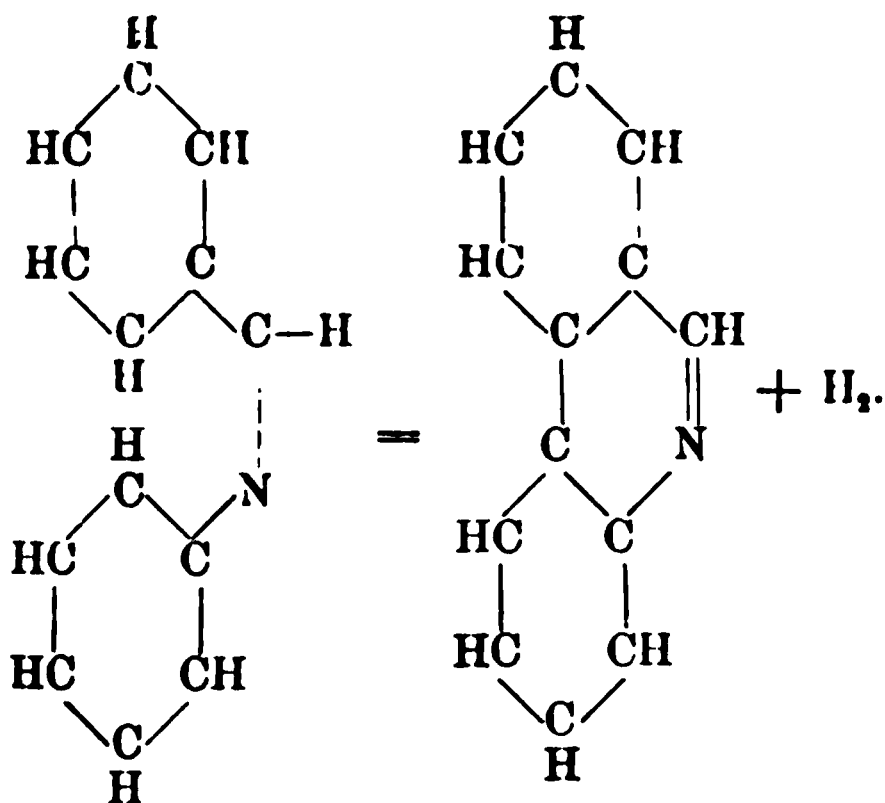
Fig. 48. Vorrichtung für andauerndes Glühen von Gasen und Dämpfen.

empfohlen haben. Ihr Apparat ermöglicht z. B. Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben A (Fig. 48) erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der Flüssigkeit im Halse des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird T-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelötet, welches, während der Apparat in Gang ist, an einem Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa 1½ m langes, 2 cm weites Eisenrohr eingelötet,

<sup>1</sup> B. 23. 84. — <sup>2</sup> B. 8. 870. — <sup>3</sup> Ann. 230. 5.

welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo es den Ofen verläßt, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr einer bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre durch Überrieselung mit Wasser gut gekühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 cm Durchmesser, welcher außer dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welcher die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An dieser letztere ist mittels einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens endigt und die kondensierten Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht außerdem noch mit einem zweiten leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäßen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes, abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der außerdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden ist, durch welche die Gase austreten müssen.

Stets ist selbstverständlich der Grad der Erhitzung von großem Einfluß und hängt von ihm oft der Erfolg des Versuchs ab. So fand GRÄBE, daß Benzylidenanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=N—C}_6\text{H}_5$ , wenn man es durch auf dunkle Rotglut erhitzte Glasröhren leitet, kein Phenanthridin giebt, doch erhielten



PICTET und ANKERSMIT<sup>2</sup> erhielten diesen Körper, als sie das Benzylidenanilin durch ein auf helle Rotglut erhitztes, mit Bimssteinstückchen gefülltes eisernes Rohr leiteten.

<sup>1</sup> B. 17. 1370. — <sup>2</sup> B. 22. 3340.



## Einschlußröhren.

*Füllen und Schließen der Einschlußröhren.*

*Vermeidung übermäßigen sowie Erhöhung des Drucks.*

*Bestimmung des Drucks.*

*Versuchsanstellung mit kleinen Proben.*

*Wiederöffnen der Röhren.*

*Auffangen entweichender Gase.*

*Entleeren der Röhren.*

*Erhitzen der Röhren.*

*Entwicklung von Gasen in ihnen.*

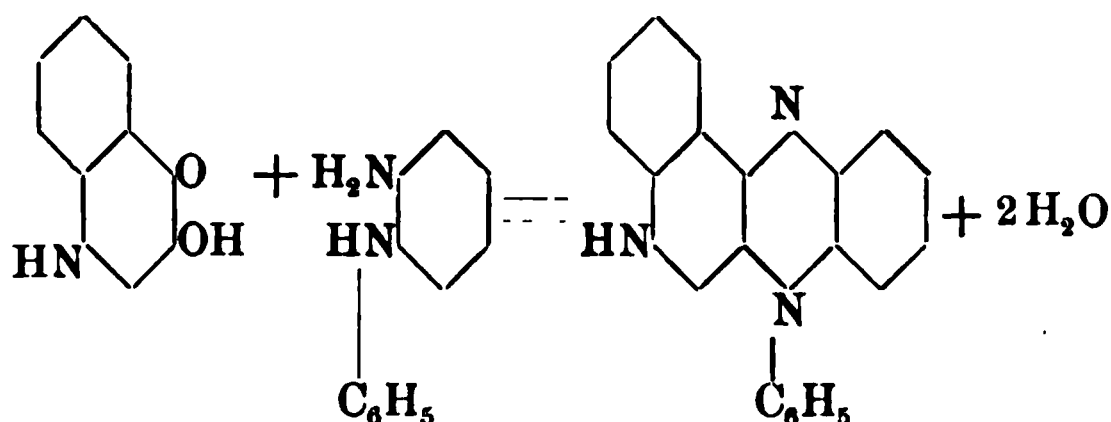
*Umgehung ihres Gebrauchs.*

*Methoden zum Vermeiden des Platzens der Röhren.*

*Laboratoriumsautoklaven.*

Will man Körper bei einer höheren Temperatur aufeinander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläßt, so muß man sie mit seltenen Ausnahmen (s. im Abschnitt Bromieren) in geschlossenen Apparaten aufeinander wirken lassen. Öfters genügt schon eine geringe Temperatur- und Druckerhöhung, und in solchem Falle kommt man mit den Druckverschlüssen von Selters- oder Bierflaschen aus. Hinsichtlich ihres Erwärmens verfährt man so, daß man sie in Stroh oder in ein Tuch gewickelt in kaltes Wasser bringt und dieses dann allmählich zum Kochen erhitzt. Auf höhere Temperatur als die des siedenden Wassers, die man durch Kochsalz- oder gar Chlorcalciumzusatz (s. im Abschnitt „Bäder“) ja leicht erreichen kann, wird man kaum gehen, da dann die Verschlüsse nicht dicht bleiben werden.

KEHRMANN und MESSINGER<sup>1</sup> teilen z. B. mit, daß sich Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam kondensieren, daß dagegen die Synthese des Rosindulins aus diesen Ausgangsmaterialien ziemlich glatt schon bei geringer Temperatur- und Druckerhöhung vor sich geht. Sie erhitzen deshalb 5 g Oxynaphtochinonimid mit der



äquimolekularen Menge Amidodiphenylamin, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser, und erreichten durch diese geringe Druckerhöhung die Synthese des Rosindulins.

Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen in zugeschmolzenen Glasröhren gearbeitet.

Solche sogenannten Einschlußröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus, ohne zu springen. Kaliglas ist für ihre Herstellung dem Natronglas vorzuziehen, aber nicht unbedingt nötig. Auch ersteres ist namentlich gegen die Einwirkung von Wasser bei hoher

<sup>1</sup> B. 24. 587.

natur durchaus nicht unempfindlich. So teilt HOPPE-SEYLER<sup>1</sup> z. B. mit, nachdem er ein 30 cm langes Einschlußrohr aus bestem Kaliglas, das mit Wasser auf 180 bis 200° erhitzt hatte, die innere Oberfläche durch einen weißlichen Überzug gefrüht erschien, und daß das: geringe, aber ganz wohl bestimmbare Mengen von Alkalien aufgenommen hatte.

Man wird daher, wenn man sehr starkes Alkali, z. B. Natronkalk im Feuer zu erhitzen hat, besser thun, dieses samt seiner Zumischung in ein Ziegglas zu bringen, und letzteres als solches in eine Einschmelzröhre zu geben.

Handelt es sich um feste Körper, so füllt man diese in das bereits auf einer Seite geschlossene Rohr und schmilzt es zu. Um die richtige Durchdringung fester Körper im Rohre mit Flüssigkeiten zu erleichtern,<sup>2</sup> mischt man mit wasserfreiem Kochsalz und ähnlichem. Flüssigkeiten einzufüllen, so zieht man die eine Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas ab und füllt das Rohr, indem man dieselben durch einen Trichter mit langem dünnem Halse einfließen läßt. Es hängt ganz von dem beim Erhitzen zu erwartenden Druck ab, wie weit die Röhre gefüllt werden.

Beim Herausziehen des Trichters vermeidet man sorgfältig, die Wand des Rohrs an der zuzuschmelzenden Stelle zu verunreinigen, weil das Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird.

Man führt man so aus, daß man die verengte Stelle im Gebläse zu einer kapillaren Spitze auszieht, ohne daß das Glas an der Stelle gar zu dünn wird.

Beim Erhitzen der Röhre wird sich in ihnen ein großer Druck entwickeln, und viele von ihnen werden platzen. Stets sei man mit ihnen vorsichtig, da auch nach dem Erkalten sehr oft Druck in ihnen vorhanden sein kann, der bei ihrem Öffnen gefährlich wird.

Auf alle derartigen Punkte und die Vorkehrungen, welche man zum persönlichen Schutz sowie zur Abhilfe oder wenigstens Verhütung der verschiedenen sonstigen Übelstände ersonnen hat, wollen wir hier nicht weiter eingehen.

### Vermeidung übermäßigen sowie Erhöhung des Drucks.

Übermäßigen Gasdruck vermeidet man so, daß man nicht auf einmal erzeugende Substanz in das Rohr giebt. Veranlaßt Brom z. B. eine Zersetzung von Bromwasserstoffgas, so giebt man etwa nur  $\frac{1}{3}$  der im

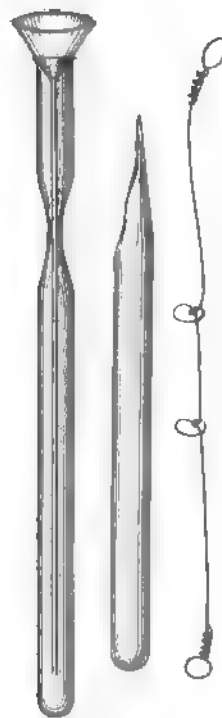


Fig. 49. Einschlußrohr.

Z. 13. 73, s. auch B. 25. 2494. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 48. 455.

ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, giebt nun das zweite Drittel zu, schmilzt wieder zu u. s. f. Wird die starke Gasentwicklung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlaßt, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf  $200^{\circ}$ , läßt nach dem Erkalten den Druck heraus und erhitzt nun erst das wieder geschlossene Rohr auf die erforderliche noch höhere Temperatur. Dieses wird z. B. manchmal bei quantitativen Schwefelbestimmungen nach der Methode von CAFTUS nötig.

Sollte man, was im ganzen recht selten ist, in die umgekehrte Lage kommen, daß man, weil der Druck im Einschlufrohr zu gering bleibt, in demselben während des Erhitzens einen höheren zu haben wünscht, ohne mit der Temperatur besonders hoch gehen zu können, so bringt man in dasselbe mit den zur Reaktion zu bringenden Körpern zugleich eine indifferente niedrig siedende Flüssigkeit, wie Äther, Aceton, Chloroform. Diese erzeugt dann bei verhältnismäßig niedriger Temperatur schon den nötigen Druck. Um in der Beziehung einen Anhalt zu geben, seien einige Zahlen für Wasser, Äther und Chloroform mitgeteilt.

Druck in Atmosphären	Wasser	Äther	Chloroform
2	bei $121^{\circ}$	bei $56^{\circ}$	bei $83^{\circ}$
4	„ 144	„ 80	„ 109
6	„ 159	„ 96	„ 127
8	„ 171	„ 109	„ 141
10	„ 180	„ 119	„ 152

### Bestimmung des Drucks.

Will man den Druck in Einschlufsröhren bestimmen, so kann man sich des von REYCHLER<sup>1</sup> angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der innern Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge  $L$  der Luftsäule  $AB$  gemessen, die Temperatur  $t$  und den Luftdruck  $P$  abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe  $C$ . Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück  $AC = L'$  gemessen, welches dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur  $t'$  des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu  $P'$ -Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird  $h'$ -Millimeter.

Fig. 50.  
Mano-  
meter.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L \cdot P \cdot (1 + \alpha t')}{L' (1 + \alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

<sup>1</sup> B. 20. 2461.

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge  $L'$  nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleichs halber in Autoklaven angestellte Versuche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Drucks durch das Manometer des Apparats.

### Versuchsanstellung im kleinen.

Sehr zu empfehlen ist die DRECHSEL'sche Methode zur Anstellung von Versuchen im Einschlufrohr im kleinen.<sup>1</sup>

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre von etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 cm betragen; der Kapillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein weites und langes Probierröhrchen mittels eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen schlecht schließenden Korkstopfens fest ein, so daß das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Probierröhrchens entfernt bleibt. In letzteres giebt man eine je nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, daß das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineinragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, daß das ganze Versuchsröhrchen nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen umspült wird, ohne daß jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmässig unter einen Abzug und läßt dessen Fenster herunter. Da die gläsernen Gasleitungsröhren erfahrungsmässig einen hohen Druck aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten; sollten sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwefeldampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeutende. Hat man sich durch solche Versuche im kleinen erst über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in größerem Maßstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

### Wiederöffnen der Röhren.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation, welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man bei demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, es vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa vorhandenen

---

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 227. 422.

Gase nicht weiter zu berücksichtigen, außer in Bezug auf die persönliche Sicherheit des Öffnenden, dann öffnet man das Einschlußrohr so, daß man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch schlägt, mit dem Tuch in einem Retortenhalter befestigt, hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt und einige Schritte zurücktritt. Sobald das Glas in der Flamme erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermäßig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureißen.

Falls aber die Gefahr vorliegt, daß infolge starken Innendrucks beim Öffnen des Rohrs ein Teil seines Inhalts ausgeschleudert werden könnte, befestigt man der Spitze gegenüber in entsprechender Weise einen Kolben mit weitem Hals. In ihm fängt sich alsdann das Hinausgeschleuderte auf.

Nach STÄDEL<sup>1</sup> geschieht speziell bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren, welche ja sehr häufig vorkommen, das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden so, daß man die Spitze derselben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen entleeren sich die Röhren durch eine äußerst kleine Öffnung ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger Wiederholung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem Ausströmen der Gase bricht man die Spitze teilweise ab, um den Inhalt des Rohrs entleeren zu können. Das Aufsetzen einer Gesichtsmaske wird sich in diesem Falle aber wohl doch stets empfehlen.

Das Öffnen von Röhren in warmem Zustande habe ich nur einmal erwähnt gefunden. EINHORN<sup>2</sup> berichtet, daß, nachdem er 10 g Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt war, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung der Säure erwärmt hatte, er das warme Rohr sofort öffnete, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken konnte.

NEF<sup>3</sup> hat bei seinen so bedeutungsvollen Arbeiten über Blausäure viel mit dieser in Einschlußröhren zu arbeiten gehabt, mußte sich daher gegen ihre totbringende Wirkung in jeder Weise, also auch beim zufälligen Explodieren eines Rohres während des Erhitzens im Ofen schützen. Seine kurzgefaßten Mitteilungen über den Gegenstand seien hier deshalb angegeben, da sie einen Fingerzeig abgeben, wie man selbst mit so gefährlichen Substanzen ungefährdet arbeiten kann.

Mittels Gummiband und Schellack läßt sich aus mit klarem Glase versehenen Gletscherbrillen ein vollkommen luftdichter Schutz für die Augen herstellen. Weiter hat NEF einen von STOELTING (128—130. S. Clinton Street Chicago III) beziehbaren, bequemen, mit Ventilen und langen Röhren versehenen Ventilationsapparat konstruieren lassen. Derselbe ist um den Kopf und mittels eines Gürtels um den Leib befestigt, so daß man sehr gut damit arbeiten und sich bewegen kann. Mit diesem Apparate versehen, kann man also ohne Gefahr in ein Zimmer gehen, wo plötzlich Einschmelzröhren, die Blausäure enthalten, explodieren können. Der Apparat ist weiter sehr zu empfehlen beim Arbeiten mit Brom, Phosgen, Chlorcyan und anderen Stoffen, die die Lungen angreifen. NEF und sein Assistent blieben so auch von den sehr unerfreulichen chronischen physiologischen Wirkungen der Blausäure verschont.

<sup>1</sup> Ann. 195. 190. — <sup>2</sup> B. 16. 2208. — <sup>3</sup> Ann. 287. 358.

### Auffangen entweichender Gase.

Entweichen beim Öffnen eines Einschlußrohrs Gase, die man unterfangen will, so fängt man sie in einem Gasometer von passender Größe auf. Leitet sie dann durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakalischer Lösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlösung, Brom unter Wasser, Kalilauge, Barytwasser oder basischer Bleiacetatlösung beschickt sind. In der ammoniakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen etc. Niederschläge, welche nach dem Trocknen, welches im Vakuum erfolgen muß, sehr explosiv sind. Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst sich in verdünnter kalter Kalilauge. Hinterbleibt hierbei ein Öl, so ist es ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen. Kalilauge und Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte Natriumlösung treten kann, binden Säuren. Doch möge dazu bemerkt werden, daß nach DUPRÉ und HAKE<sup>1</sup> eine zweiprozentige basische Bleiacetatlösung noch eine Trübung durch Kohlensäure anzeigt, wo Barytwasser schon nicht, weshalb wir auch dieses Reagenz hier angeführt haben. Ferrosulfat absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur durch quantitative Analyse bestimmt werden, läßt sich aber im allgemeinen aus der Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen nachprüfen.

MARIUS<sup>2</sup> empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase aufgefangen werden sollen, folgendes:

Man nimmt ein Meßrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch über die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauchs wird auf ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter, oben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch in welchen die Spitze des Versuchsrohrs unter der Flüssigkeit fest eingeschoben wird, so daß das kapillare Ende des Rohrs bis in die gebogene Glasröhre hineinragt.

Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Versuchsrohrs strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.

WALKOWSKI<sup>3</sup> hat genaue Angaben gemacht, in welcher Weise man Ammoniak, welches für analytische Zwecke (z. B. Stickstoffbestimmung nach BUNSEN) quantitativ aus Einschlußröhren herausgebracht werden muß, aufzufangen kann.

### Entleeren der Röhren.

Um den Inhalt eines Rohrs nach dem Wiedererkalten in irgend einem Lösungsmittel nicht gar zu zerstören, so bekommt man ihn am besten, nämlich ohne jeden Schaden für das Rohr, so heraus, daß man es mit dem Lösungsmittel anfüllt, umkehrt und in einem Becherglas mit der Öffnung unter dem Lösungsmittel aufstellt. Durch die

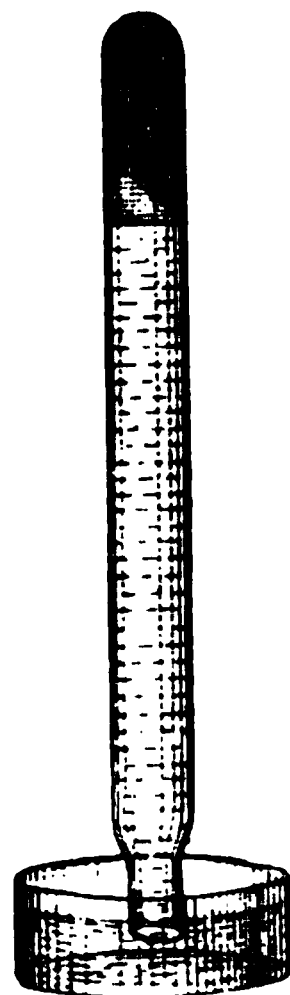


Fig. 51. Entleeren eines Einschlußrohrs.

<sup>1</sup> J. Ch. 35. 159. — <sup>2</sup> Ann. 169. 319. — <sup>3</sup> Z. 4. 464.

Einwirkung des Lösungsmittels auf den Körper bildet sich eine Flüssigkeit, welche durch ihre Schwere hinuntersinkt, während immer wieder weniger gesättigtes Lösungsmittel an ihn herantritt und ihn in kurzem selbstthätig gänzlich löst.

### Erhitzen der Röhren.

Das Erhitzen der Einschlufsröhren erfolgt in eisernen Röhren, die im Explosionsofen liegen. Damit man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gefahr des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröhren wieder herausziehen kann, legt man um jedes von ihnen einen dünnen Messingdraht in der in Figur 49 angegebenen Art.

An den Explosionsofen sind nach BABO<sup>1</sup> folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er muß ermöglichen, mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und hierbei müssen die einzelnen Röhren möglichst gleichmäßig erhitzt werden.

2. Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, und soll der Apparat so eingerichtet sein, daß ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Daher ist zu empfehlen, Gasdruckregulatoren einzuschalten.

Als Gasdruckregulator hat sich der von GIROUD angegebene infolge seiner einfachen Konstruktion und seiner Unzerbrechlichkeit, da er ganz aus

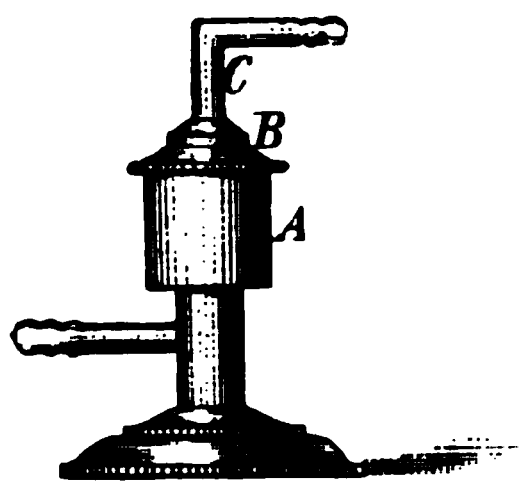


Fig. 52. Gasdruckregulator.

Metall hergestellt ist, sehr bewährt. Er besteht aus einer Messingkapsel A, auf welche ein Deckel B aufgeschoben ist. In dieser Kapsel befindet sich eine leichte Metallglocke, die oben seitlich eine kleine Öffnung und central einen konischen Stift trägt, der in die vom Deckel aus das Gas abführende Leitung C hineinragt. Für den Gebrauch werden nach Abschrauben des Deckels 10 ccm Glycerin in die Messingkapsel A gegossen, die nun die untere Seite der Metallglocke abschließen, unter welche das Gas gelangt. Durch die kleine seitliche Öffnung in ihr strömt letzteres weiter. Sobald aber mehr Gas ankommt, hebt es die Metallglocke stärker. Infolgedessen schließt dann der auf ihr sitzende konische Stift die Weiterleitung in stärkerem Maße, und so erfolgt die Regulierung.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei

<sup>1</sup> B. 13. 1219.



der Explosion eines Einschlufsrohrs auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

Infolge des großen Vorteils, welchen mechanische Bewegung bei vielen chemischen Operationen bietet, hat EMIL FISCHER,<sup>1</sup> da sich auch bei in Einschlufsröhren auszuführenden Reaktionen die Notwendigkeit der andauernden Durchmischung herausstellte, einen Explosionsofen konstruiert, in welchem sich diese ermöglichen läßt. Der Apparat, welcher von KÄHLER & MARTINI-Berlin geliefert wird, besteht aus einem rechteckigen Kasten aus starkem Eisenblech, außen mit Asbest umkleidet, oben mit einem abhebbaren Deckel *a* und an beiden Stirnseiten mit starken eisernen Thüren *b* versehen. An beiden Längsseiten lagern die Heizröhren, an deren inneren Seiten sich eine eiserne Doppelwand erhebt, welche die Heizkammer bildet. Die erhitzte Luft steigt

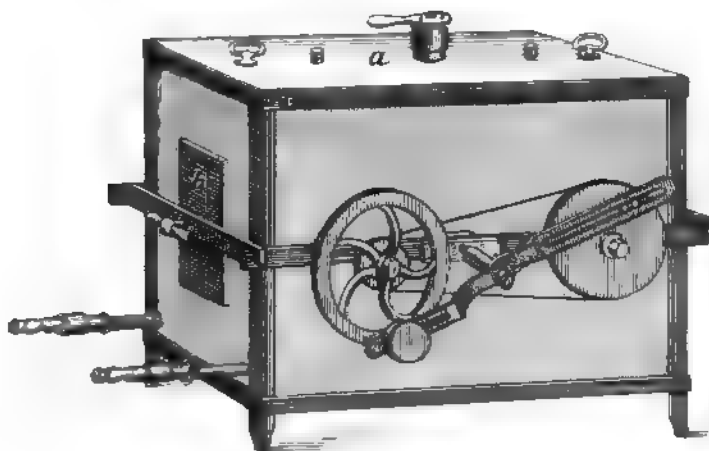


Fig. 53. Explosionsofen mit Schütteleinrichtung.

in die äußere Kammer auf und wird durch die innere zurückgeführt in den Röhrenraum. In diesem Raum, welcher nach Öffnen der Thüre *b* leicht zu übersehen ist, liegt die Anordnung zur Aufnahme der Umhüllungsrohre. Dieselben sind aus starkem Kupfer gefertigt, mit Schraubendeckel und verstellbarem Sicherheitsring zur Befestigung des inneren Glasrohrs versehen. Die Pendelbewegung, welche einen Neigungswinkel von ca. 40° bedingt, wird durch den entsprechend konstruierten Mechanismus bewirkt. In dem Deckel *a* sind drei Tuben angebracht, von denen der mittlere verstellbar ist und zur Regulierung des heißen Luftstroms dient.

Zum Antrieb bedarf man einer kleinen Heißluftmaschine, oder eines ähnlichen Motors (s. S. 5), so daß nur größere Laboratorien in der Lage sind, einen solchen Apparat benutzen zu können.

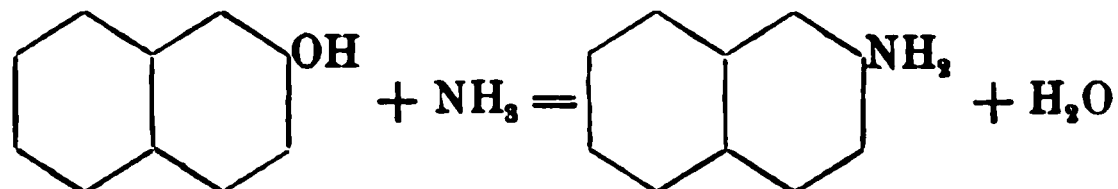
### Die Entwicklung von Chlorgas und Ammoniakgas im Einschlufrohr.

Eine Aufgabe, vor die man sich öfter gestellt sieht, ist die der Entwicklung von Chlorgas und Ammoniakgas in Einschlufsröhren.

<sup>1</sup> B. 30. 1485.

Für die Entwicklung von Chlor verfährt man folgenderweise: Man übergießt die Substanz in dem Einschlussrohr mit Salzsäure und bringt darüber einen Bausch aus Glaswolle. Auf diesen kommen Kaliumbichromat, Kaliumchlorat oder Braunstein.<sup>1</sup> Nach dem Zerschmelzen des Rohrs und Einlegen desselben in den Explosionsofen beginnt also dann die Chlorentwicklung. Nimmt man eine abgewogene Menge von Kaliumbichromat, so kann man das Chlor leicht in molekularer Menge zur Einwirkung bringen. Weniger gut nimmt man Kaliumchlorat aus dem im Abschnitt „Chlorieren“ angegebenen Grunde.

Weit größeres Interesse bietet seit etwa 20 Jahren die Entwicklung des Ammoniaks in Einschlussröhren. Bis um das Jahr 1880 hat man nämlich angenommen, daß es sich selbst unter Druck mit Hydroxylgruppen weder der aliphatischen noch der aromatischen Reihe umsetzt. Weder liefert Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit ihm Methylamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , noch Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  mit ihm Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Um jene Zeit fand man dann, daß sich das Verhältnis aber ändert, sobald Phenol seinerseits substituiert oder in der hydroxylierten Substanz ein mehrfacher Benzolkern vorhanden ist. Dann reagiert Ammoniak leicht mit der Hydroxylgruppe, und so ist die Darstellung des  $\beta$ -Naphthylamins  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  aus  $\beta$ -Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$  die, daß man dieses mit Ammoniak auf etwa  $160^\circ$  erhitzt (s. die Ausführung des Verfahrens weiterhin).



Um Ammoniak ins Rohr eintragen zu können, läßt man es vorher von Chlorzink, Bromzink oder Chlorcalcium absorbieren. Das zur Darstellung dieser Verbindungen nötige gasförmige Ammoniak entwickelt man, wie überhaupt alles gasförmige Ammoniak im Laboratorium nach NEUMANN<sup>2</sup> am besten so, daß man Ammoniakflüssigkeit auf festes Kaliumhydroxyd tropfen läßt. 200 g von ihr entwickeln 10 Stunden lang einen ganz kräftigen Strom desselben. Diese Art der Gaserzeugung ist nicht kostspielig, weil die nach Entwicklung des Gases restierende Lauge durch Erwärmen von dem in ihr gelösten Ammoniakgas befreit und dann als wässrige Kalilauge benutzt werden kann. Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß man namentlich anfangs die Ammoniakflüssigkeit sehr langsam zufließen lassen muß.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über wasserfreies Chlorcalcium, selbst im kompakten Zustande, so nimmt ersteres, wie BENZ<sup>3</sup> mitteilt, unter starker Wärmeentwicklung von letzterem reichlich auf und zerfällt in ein weißes Pulver. Bei Anwendung von gepulvertem Chlorcalcium war die Absorption nach 12 Stunden nur noch gering, und das Präparat enthielt 47% Ammoniak.

Chlorzinkammoniak<sup>4</sup> erhält man nach MERZ und MÜLLER, indem man durch in einer Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trockenes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung läßt man im Gasstrom erkalten. So dargestellt,

<sup>1</sup> Ann. 255. 370. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 37. 343. — <sup>3</sup> B. 16. 8. — <sup>4</sup> B. 19. 2902.

bildet es eine durchsichtige, feste, an der Luft nicht zerfließliche Masse von der Zusammensetzung  $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$ . Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken muß. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dargestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ganz entsprechend  $\text{ZnBr}_2(\text{NH}_3)_2$ .

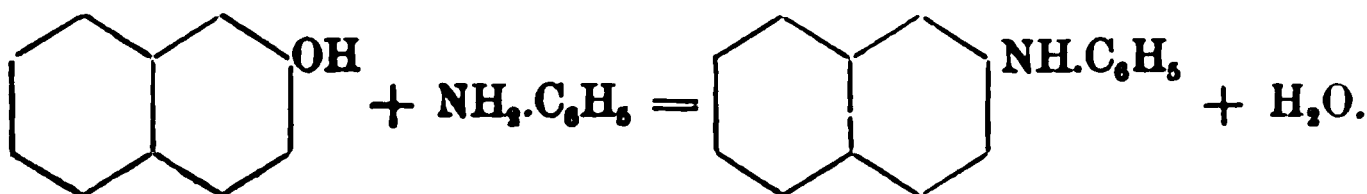
Über die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer des Erhitzens, welche bei Herstellung dieser Präparate anzuwenden sind, unterrichten uns folgende Mitteilungen:

Ein Gemisch von 1 Teil Xylenol  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ , 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium liefert, durch 40 Stunden auf  $340^\circ$

erhitzt, Xylidin<sup>1</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ , in einer Ausbeute von etwa 25%, und SEYE-

WITZ<sup>2</sup> konnte durch dreistündiges Erhitzen von Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak im Einschlufsrohr auf  $300^\circ$  60% desselben in Metaphenylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  überführen, wovon jedoch die gleich zu erwähnenden Ergebnisse des technischen Verfahrens etwas abweichen. Als BENZ<sup>3</sup>  $\beta$ -Naphthol mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an Chlorcalciumammoniak 2 Stunden auf  $200^\circ$  erhitzte, entstanden 25—26% vom Gewicht des ersteren an Naphtylamin, nach 8 Stunden 45%, nach 32 Stunden 70%. Erhitzte er auf  $240$ — $250^\circ$ , so belief sich die Ausbeute nach 8 Stunden auf 55%. Ihren Höhepunkt mit 80% vom Gewicht des angewandten Naphthols erreichte dieselbe, als er 1 Teil Naphthol mit 4 Teilen Chlorcalciumammoniak zuerst 2 Stunden auf  $230$ — $250^\circ$  und dann 6 Stunden auf  $270$  bis  $280^\circ$  erhitzte.

Wie sich ein derartiges Verfahren technisch ausgestaltet, ersehen wir aus folgendem. Dort werden 10 kg  $\beta$ -Naphthol,<sup>4</sup> 4 kg Ätznatron und 4 kg Chlorammonium 60—70 Stunden auf  $160$ — $170^\circ$  erhitzt. Dann ist etwa die Hälfte des  $\beta$ -Naphthols umgewandelt, worauf man die Operation unterbricht. Das unangegriffene Naphthol mit seinen sauren Eigenschaften bringt man jetzt mit Natronlauge in Lösung, während man dem Rückstand das Naphtylamin als Base durch Salzsäure entzieht. Ersetzt man in diesem Verfahren das Ammoniak durch substituierte Ammoniake, z. B. durch Phenylamin also durch Anilin  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , so erhält man, wenn man in diesem Falle 6 kg  $\beta$ -Naphthol mit 5 kg salzsaurem Anilin 7—9 Stunden auf  $170$ — $190^\circ$  erhitzt, nach welcher Zeit keine weitere Wasser- und Salzsäureabspaltung mehr eintritt,  $\beta$ -Phenylnaphtylamin



Während Phenol, also Monooxybenzol mit Ammoniak, nicht zum Reagieren zu bringen ist, reagieren Resorcin also Dioxybenzol, und ebenso Phloroglucin<sup>5</sup>

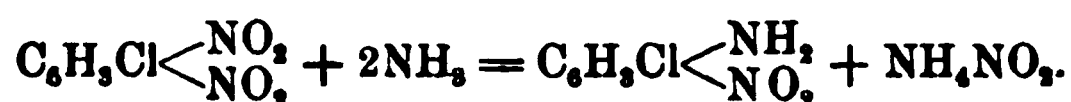
<sup>1</sup> B. 20. 1039. — <sup>2</sup> Cr. 109. 816. — <sup>3</sup> B. 16. 10. — <sup>4</sup> D. R.-P. 14612.

<sup>5</sup> M. Ch. 14. 419.

also Trioxybenzol mit ihm, aber sie reagieren nicht immer mit allen Hydroxylgruppen. Verfährt man technisch so, daß man 10 kg Resorcin<sup>1</sup> mit 6 kg Salmiak und 20 kg wässrigem Ammoniak von 10% 12 Stunden auf 200° erhitzt, so erhält man m-Amidophenol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ < \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ . Um es aus der Flüssigkeit zu isolieren, säuert man an, schüttelt hierauf unverändertes Resorcin mit Äther aus, stumpft die Säure mit Soda ab und dampft stark ein, bis das m-Amidophenol sich beim Erkalten ausscheidet. Substituierte Ammoniake führen auch hier zu substituierten m-Amidophenolen.

Auch auf Nitrogruppen kann Ammoniak im Einschlussrohr und unter entsprechenden Bedingungen sehr merkwürdig einwirken. Wahrscheinlich müssen aber mehrere Nitrogruppen oder sonstige Substituenten am gleichen Ring sitzen, die dann die eine von diesen Gruppen beweglicher machen. Wir kommen hier zum ersten Male auf diesen Punkt von allergrößter Wichtigkeit, der im zweiten Teile des Buches sich noch oft genug geltend machen wird, nämlich auf den Einfluß mehrerer Gruppen an einem Ringe in Bezug auf ihre gegenseitige gesteigerte Umsetzungsfähigkeit.

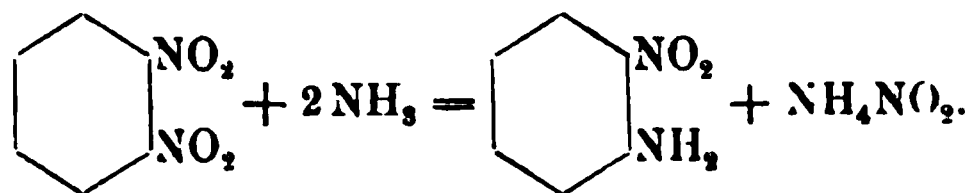
LAUBENHEIMER<sup>2</sup> hat beobachtet, daß sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzieht:



Dem ist hinzuzufügen, daß schon vorher KLEMM<sup>3</sup> konstatierte, daß, wenn man Dinitrochlorbenzol mit starkem Ammoniak im Einschlussrohr auf 120° erhitzt, nicht eine Nitrogruppe, sondern das Chloratom durch den Amidrest ersetzt wird



Unter entsprechenden Bedingungen können derartige Reaktionen auch quantitativ verlaufen. So fand LOBRY de BRUYN,<sup>4</sup> daß, wenn man o-Dinitrobenzol mit methylalkoholischem Ammoniak 8 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, man quantitativ o-Nitranilin erhält.



Er giebt im Jahre 1893 noch an, daß dieses die beste Darstellungsweise des o-Nitranilins sei, die natürlich durch die Notwendigkeit des Einschlussrohrs eine recht unbequeme ist. Wir werden sogleich sehen, wie kurze Zeit danach die Technik die Aufgabe der Darstellung des o-Nitranilins in weit bequemerer Weise löste, indem sie sich zu nutze machte, daß man bei ringförmigen Körpern eine Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure wieder abspalten kann, also hierzu keine Einschlussröhren braucht, während wir das Ausführliche über die Nitrierung des Anilins im Abschnitt „Nitrieren“ finden.

<sup>1</sup> D. R.-P. 49060. — <sup>2</sup> B. 9. 1826. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 1. 170. — <sup>4</sup> B. 26. 267.

Das Mitgeteilte genügt wohl, um zu zeigen, in welcher Weise man etwa mit Ammoniak im Einschlussrohr arbeitet. Man hat natürlich stets zu überlegen, ob man trockenes Gas oder wässrige, methylalkoholische, äthylalkoholische etc. Lösungen verwendet. (Siehe in der Beziehung den Abschnitt Lösungsmittel.)

### Umgehen des Gebrauchs der Einschlussröhren.

Das Bestreben, das Arbeiten mit Einschlussröhren zu vermeiden, wird wegen der grossen Unbequemlichkeiten, mit denen es verbunden ist, stets vorherrschen. Daher ist es gewiss erfreulich, wenn es hinsichtlich mancher Gruppenreaktionen zum Ziele führt. So wurde lange angenommen, dass die erwähnte Abspaltung der Sulfogruppe mittels Salz- oder Schwefelsäure bei jenen aromatischen Sulfosäuren, die sich überhaupt für diese Reaktion eignen, nur vermittelst Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr möglich sei. Die älteste Beobachtung, die darauf hinwies, dass das Einschlussrohr hierzu nicht nötig ist, wurde viele Jahre nicht verstanden. Denn SCHMITT und GLUTZ<sup>1</sup> haben schon 1869 die Abspaltung einer Sulfogruppe durch Salzsäure beim Kochen im offenen Gefäss bekannt gegeben. Sie fanden nämlich, dass, wenn man in eine Lösung von nitrophenolsulfosaurem Natrium Chlorgas einleitet, man Nitrochlorphenol erhält.



Hier hatte also die sich durch den Prozess des Chloreinleitens bildende Salzsäure zur Abspaltung der Sulfosäure genügt. Erst etwa 15 Jahre später häuften sich ähnliche Beobachtungen, die diese Reaktion der Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure im offenen Gefässe zu einer im Laboratorium und in der Technik nunmehr so oft angewandten Methode gemacht haben.

So fand TURNER,<sup>2</sup> dass, wenn man eine Lösung von Orthonitranilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewichte einer Schwefelsäure von 67—68% nach eingetretener Lösung noch eine halbe Stunde lang kocht, hernach aus dieser infolge Abspaltung der Sulfogruppe Orthonitroanilin in befriedigender Ausbeute erhalten wird. Das weitere über die endgültige Lösung der Aufgabe Orthonitranilin in bequemer Weise herzustellen finden wir also im Abschnitt „Nitrieren“.

### Methoden zum Vermeiden des Platzens von Einschlussröhren.

Da sich Explosionen von Einschlussröhren nicht vermeiden lassen, begnügt man sich noch heute für gewöhnlich damit, dafür zu sorgen, dass sie gefahrlos verlaufen. Andererseits ist man aber auch bestrebt, diese Explosionen durch passend konstruierte Apparate möglichst auszuschliessen.

Schon HIRTORF<sup>3</sup> bettete das Einschlussrohr, in das er Phosphor mit Blei zusammen gegeben hatte — aus welchem letzterem der erstere nach dem Erkalten in Krystallen erhalten wurde —, in gebrannter Magnesia in eine eiserne an

<sup>1</sup> B. 2. 52. — <sup>2</sup> B. 25. 968. — <sup>3</sup> Poggend. Ann. 12<sup>c</sup>. 193.

beiden Enden durch Verschraubungen verschließbare Röhre, und erhitze diese im direkten Feuer, und BUNSEN empfahl für seine Methode der Stickstoffbestimmung, circa 0,3 g Substanz mit 5 g Kupferoxyd in ein trockenes, mit Wasserstoff gefülltes Einschlußrohr zu füllen, dieses in eine mit Gipsbrei gefüllte Form zu legen, und letztere nach dem Trocknen eine Stunde lang auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

WÖHLER<sup>1</sup> benutzte die sich ihm bietende Gelegenheit, Röhren auf 150° in einem mit etwa 5 Atmosphären Überdruck arbeitenden Dampfkessel zu erhitzen. Da seine Röhren mit wässerigen Lösungen beschickt waren, war keine Explosion möglich, weil hierbei die Gefäße aus- und inwendig fast dem ganz gleichen Drucke ausgesetzt waren.

Die neueren Methoden zerfallen in zwei Klassen. Einmal versucht man unter Beibehaltung von gläsernen Einschlußröhren deren Platzen zu einem fast unmöglichen zu machen. Zweitens bedient man sich an Stelle der Glasröhren metallener Apparate.

Auf letzterem Wege vermittelt der „Autoklaven“ hat ja die Technik die Aufgabe gelöst, unter sehr großem Druck ohne eigentliche Explosionsgefahr arbeiten zu können. Der Grund, aus dem das Übertragen dieser Methode auf die Laboratoriumspraxis sich noch immer nicht hat einbürgern wollen, erscheint mir hauptsächlich folgender zu sein. Solche Autoklaven müssen natürlich stets aufs beste verschraubt werden, um überhaupt dicht zu halten, was Fabrikarbeiter in jahrelanger Übung tadellos zu besorgen wissen. Auch haben sie den nötigen Blick dafür, wann ein Autoklav durch die Benutzung so gelitten hat, daß er durch einen neuen ersetzt werden muß u. s. w. Dem jungen Chemiker, wie überhaupt denen, die nie in der Technik thätig waren, fehlen alle derartigen nur in jahrelanger Übung erreichbaren Erfahrungen. Die Einführung solcher Autoklaven in den wissenschaftlichen Laboratorien setzte daher erst besonders für diese geeignete Konstruktionen voraus, von denen wir die von PFUNGST, die sich seit bald 10 Jahren bewährt, ausführlich erörtern werden. Dazu kommt ferner noch, daß in den Laboratorien oft Substanzen einzuschließen sind, die sich überhaupt nur in Glas verarbeiten lassen. Sollten diese unvorsichtigerweise in metallene Autoklaven gegeben werden, so werden diese trotz des besten Materials zertressen. Weiter kommen in der Praxis die Autoklaven nur zur Anwendung, nachdem man von Laboratoriumsversuchen her weiß, daß der zu erwartende Druck von ihnen ertragen werden kann. Im wissenschaftlichen Laboratorium können dagegen, wenn man bisher unbekannte Reaktionen in ihnen erforschen will, Drucke auftreten, denen auch der beste Autoklav nicht widerstehen kann, wofür wir zum Schluß ein Beispiel kennen lernen.

Lassen wir nun zwei Autoren, von denen der eine die gläsernen Rohre beibehalten, der zweite einen Metallapparat für Laboratorien konstruiert hat, ausführlich zu Worte kommen, um so die Meinung auf diesem Gebiete besonders erfahrener Männer kennen zu lernen, was hoffentlich zu weiteren Verbesserungen auf ihm anregt.

<sup>1</sup> Ann. 103. 117 (1857).



ULLMANN<sup>1</sup> äußert sich über Einschlufsröhren folgendermaßen. Um anzen unter Druck oberhalb ihrer Siedetemperatur zur Reaktion zu n, benutzt man zu Versuchen in kleinem Maßstabe Glasrohre, welche rund zugeschmolzen, gefüllt und dann zu einer Spitze ausgezogen werden. legt dieselben in einen sogenannten Explosions-, Schiefs- oder Kanonen- welcher ein gleichmäßiges Erhitzen der Röhre erlaubt und sorgt dafür, der Experimentator bei Explosionen der Röhren vor umhergeschleuderten plittern etc. geschützt ist. Wie damit schon angedeutet ist, explodieren derartige Röhren recht häufig, wobei oft teure Substanzen und Früchte enlanger Arbeit zu Grunde gehen. Man hat zuweilen schmiedeeiserne bliefsbare Röhren konstruiert, welche zum Erhitzen mit Säuren emailliert müssen. Daß diese Röhren nur sehr wenig Aufnahme fanden, ist ein- tend, wenn man bedenkt, daß solche Röhren sehr schwer sind, also ein res Operieren mit denselben, wie Auskochen, Ausgießen Unbequemlich- 1 verursacht. Auch dürfte die Emaile und dürften besonders die Ver- esse wohl kaum eine sichere Garantie gegen Unangreifbarkeit durch m etc. bieten. Sind die Röhren nicht vollkommen abgedichtet, so verändern lie Versuchsbedingungen oder wenigstens ist ein Verlust von zuweilen wert- n Material unausbleiblich, außerdem geht den Metallröhren die wichtige ischaft der Durchsichtigkeit ab. Sind also derartige schmiedeeiserne en für präparatives Arbeiten nur selten geeignet, so ist an ihre Anwend- it für quantitative Zwecke nicht zu denken. Man wird immer wieder Glasrohr zurückkommen, welches reinlich, leicht und isichtig ist, sehr schwer angegriffen wird und zu- molzen unbedingt hermetisch schließt. Dem gegen- steht also immer der Nachteil der leichten Zer- nerung durch inneren Druck.

Diesen Nachteil entweder vollständig zu überwinden wenigstens den Prozentsatz der Explosionen be- nd herabzumindern, geht ULLMANN nun von jenem ip aus, das sich schon WÖHLER gelegentlich einmal itze machte. Wird ein Glasrohr von außen einem stärkeren oder gerade so starkem Druck ausgesetzt on innen, so wird ein Zerspringen der Glaswand eintreten, ebenso wird, falls außen ein starker, auch kleinerer Druck wie innen herrscht, die wand nur die Differenz der Drucke auszuhalten 1. ULLMANN bringt daher das Glasrohr in eine NESMANN'sche Stahlröhre, welche bekanntlich enorme ke ertragen. In die Stahlröhre giebt er ein be- tes Quantum Äther, Benzin oder sonst einer nd gewählten Flüssigkeit (Wasser zersetzt bei hoher eratur Silikate, greift also Glas stark an und t sich daher nicht), alsdann die mit dem Reaktionsmaterial gefüllte und iblich zugeschmolzene Glasröhre, verschraubt das Stahlrohr mit Hilfe Schraubstock und Schraubenschlüssel und erhitzt wie gewöhnlich. Seine iche mit verschiedenen Glassorten ergaben folgendes:

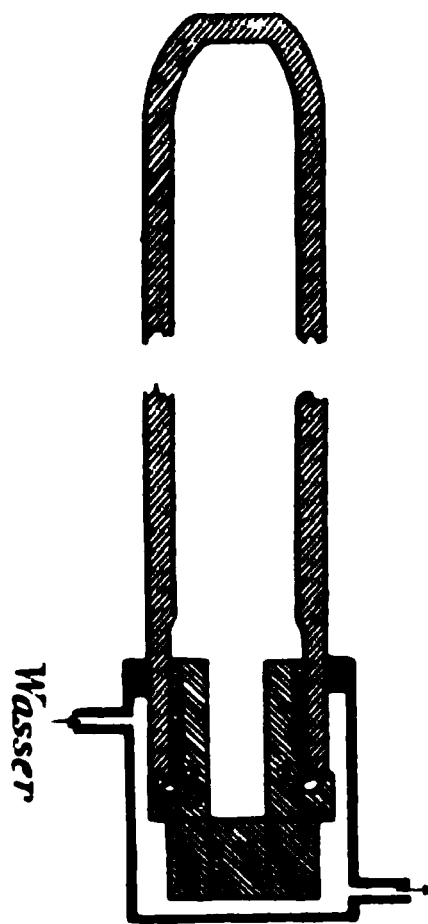


Fig. 54.  
ULLMANN-Rohr mit Küh-  
ler für den Verschluss.

<sup>1</sup> B. 27. 379 und D. R.-P. 68 536.



Dünnwandiges Kühlrohr, 1/2 mit Äther gefüllt		Dünnwandiges Kühlrohr, ca. zur Hälfte mit 20 cem Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gefüllt		Dickwandiges Kaliglas. Schwefelbestimmung. 0,5 g Thiokarbanilid, 6 cem Sal- petersäure. Spez. Gew. 1,52	
Explodiert bei 190—192° zu Pulver.	Außen ca. 70 cem Äther auf 222° er- hitzt, bleibt ganz.	Explodiert bei 187° zu Pulver.	Außen 75 cem Äther und ca. 15 g Ätzkalk. Bei 220° noch ganz.	Explodiert zwischen 220° und 225°.	Außen 70 bis 80 cem Äther und 15 g Kalk 1 1/2 Stunde auf 265—270° erhitzt, bleibt ganz.

Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf 275—280° erhitzt. Außen befanden sich neben 60—70 cem Benzin 30—40 cem Wasser. Die Röhre explodierte nicht, sie war von außen durch die Wasserdämpfe korrodiert und mit einem dicken bröcklichen Belag belegt, so daß die Wandstärke nicht mehr so dick wie diejenige gewöhnlicher Probierröhrchen war.

MUENCKE-Berlin, der die Stahlrohre nebst allem Zubehör und den Explosionsofen liefert, empfiehlt folgender Art zu arbeiten:

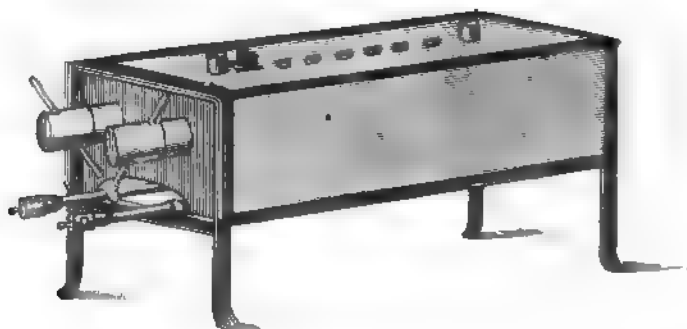


Fig. 55. Explosionsofen für ULLMANN-Röhren.

Man giebt in die (auf 600 Atmosphären geprüfte) Stahlröhre etwas (ca. 40—70 cem) Äther, trockenes Benzin oder ähnliche Substanzen (also nicht Wasser), steckt dann die wie gewöhnlich vorbereitete Einsmelzröhre in das Rohr und schraubt kräftigst den Verschlusskopf mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel auf. Hierauf wird das Ganze im Ofen wie gewöhnlich erhitzt. Sollen die Röhren über 250—300° erhitzt werden, schraubt man den ebenfalls abgebildeten Kühler auf und kühlt dann die Dichtung mit Wasser. Hat man Säure in der Einsmelzröhre, so kann man zur Vorsicht noch etwas Kalk in die Stahlröhre geben. Die Erneuerung der Bleidichtung, die zum Abdichten des Verschlusses notwendig ist, erfolgt so, daß in einem eisernen Küchenlöffel oder einem Porzellantiegelchen etwas Blei geschmolzen und so in die Rinne des umgekehrt gestellten Verschlusskopfes (s. Fig. 56) gegossen wird, daß ein geschlossener Ring entsteht, welcher die

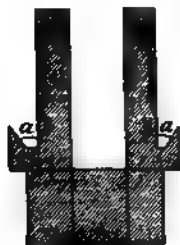


Fig. 56. Abdichten des Rohrs mit Blei.

Küchenlöffel oder einem Porzellantiegelchen etwas Blei geschmolzen und so in die Rinne des umgekehrt gestellten Verschlusskopfes (s. Fig. 56) gegossen wird, daß ein geschlossener Ring entsteht, welcher die

ne ungefähr bis zur Hälfte anfüllt. Alsdann wird der Verschluss (etwas schmiedet) kräftig auf die Röhre geschraubt. Das Blei preßt sich über die Röhre hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Schraubenwindungen der Röhre hinein. Eine solche Dichtung ist leicht zu erneuern. Man halte die Röhren reinlich und rostfrei und reibe dieselben daher bei Nichtgebrauch mit etwas geeignetem Öl ein.

**Pfungst**<sup>1</sup> ist es, der den Ersatz der gläsernen Einschmelzröhren auch im Laboratorium durch Autoklaven erstrebt, und er äußert sich über die Ansprüche, die man an einen Verschluss für Einschlußröhren, die zu Experimentaluntersuchungen dienen sollen, stellen muß, folgendermaßen:

Der Verschluss muß absolut dicht sein, damit sich das Gewicht des Röhreninhalts während des Erhitzens nicht verändert. Er darf von der zu sitzenden Substanz, sei sie sauer oder alkalisch, nicht angegriffen werden. Er muß dem inneren Druck selbst bei Entbindung großer Gasvolumina derstehen. Er darf beim Erhitzen im Vakuum nicht den Eintritt atmosphärischer Luft gestatten.

Überhaupt muß der Verschluss die Möglichkeit bieten, Substanzen bequem im Vakuum zu erhitzen, oder in einem Medium, das aus beliebig zu wählenden Gasen oder Gasgemischen besteht. Nach beendeter Reaktion muß es das quantitative Auffangen der eventuell gebildeten Gase leicht, gefahrlos und sicher gestatten, und es selbst bei sehr gesteigertem Druck. Der Verschluss muß von der Röhre vollständig und auf einfache Weise zu entfernen sein, um die peinlichste Reinigung der inneren Röhrenwand zu ermöglichen.

Zu dem Zweck besteht der **Pfungst'sche** Apparat aus 2 Teilen: einer Metallröhre und dem Verschluss, wie wir in Außenansicht *A* und Durchschnit *B* nebenbei abgebildet sehen, wobei die Röhre nicht ihrer ganzen Länge nach wiedergegeben ist. Den Verschluss hat er in einem weiteren Punkte<sup>2</sup> gegenüber dem zuerst angewendeten etwas abgeändert. Eine ausführliche Beschreibung des aus Aluminiumbronce oder aus innen verzinntem bzw. verbleitem Eisen hergestellten Apparats erscheint hier nicht nötig, da der im Besitz des Apparats Befindliche sehr bald die nötige Übung im Umgehen mit ihm erlangt. An ihm befindet sich also auch die nötige Vorrichtung, um das Rohr vor dem Beginn der Operation evakuieren zu können. Zum Erhitzen des

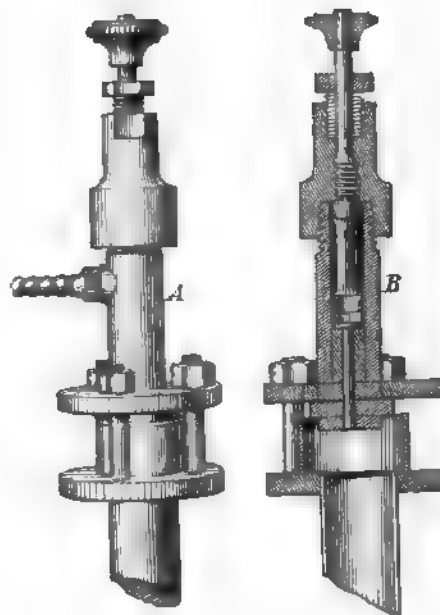


Fig. 57. Laboratoriumsautoklav nach **Pfungst**.

<sup>1</sup> D. R.-P. 53 226 (1890). — <sup>2</sup> D. R.-P. 56 816.

Apparates dient ein kupfernes Ölbad. Die Röhren sind in der Regel 350 mm lang und haben 40 mm innere Weite. Jeder Apparat wird kalt auf 200 Atmosphären Druck geprüft. Da nun bei der staatlichen Prüfung der Dampfkessel mit kaltem Druck auf das Doppelte dessen gegangen wird, was hernach dem Kessel an Dampfdruck zugemutet werden darf, sind hiernach diese Autoklaven für 100 Atmosphären Überdruck in der Hitze bestimmt. Lieferant ist nur der Erfinder PFUNGST-Frankfurt a. M.

Worauf wir nicht unterlassen wollen, hinzuweisen, ist, daß auch der PFUNGST'sche Apparat dazu dienen kann, zugeschmolzene Glasröhren mit einem sehr starken Druck zu umgeben, und damit nach der Art der ULLMANN'schen Röhren ihre Explosion zu verhindern. So haben NÖLTING und FREYSS<sup>1</sup> Halogenbestimmungen nach CARIUS gemacht, indem sie die zugeschmolzene Glasröhre in die PFUNGST'sche Röhre einführten und mit 50 ccm Äther bedeckten, um bei 250° den gewünschten Druck zu erzielen.

In etwas anderer Weise als ULLMANN hat WALTER<sup>2</sup> die Aufgabe zu lösen versucht. Ähnlich wie ULLMANN bringt er das Glasrohr in eine Stahlröhre, erzeugt aber den äußeren Druck durch Einleiten von Kohlensäure, die er einer Kohlensäurebombe entnimmt. Sein Apparat scheint keine weitere Verbreitung gefunden zu haben. Bei seinen<sup>3</sup> Versuchen über Reduktionen mittels Phenylhydrazin erhitze er 9 g Äthylnitrat mit 2 Mol. des Reduktionsmittels in einem auf 200 Atmosphären geprüften Autoklaven, aber schon bei 120° trat eine Explosion ein, die den Kopf des Autoklaven abriss. Also Vorsicht beim Arbeiten mit den unter oftmals enormem Druck befindlichen Metallröhren, die womöglich schon von früheren Operationen her durch Säuren angefressen sind, bleibt in höchstem Maße geboten.

Im vorangehenden Abschnitt finden wir besondere Angaben über das Verhalten bzw. die Darstellung von:

<i>m</i> -Amidophenol aus Resorcin S. 82.	Nitrochlorphenol aus Nitrophenolsulfosäure S. 83.	<i>m</i> -Phenylendiamin aus Resorcin S. 81.
Ammoniak S. 80.		
Chlorcalciumammoniak S. 80.	Nitroamidochlorbenzol aus Dinitrochlorbenzol S. 82.	$\beta$ -Phenylnaphtylamin aus Chrysochinon S. 81.
Chlorzinkammoniak S. 80.	<i>o</i> -Nitroanilin aus Dinitrobenzol und <i>o</i> -Nitroanilinsulfosäure S. 82.	Rosindulin aus Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin S. 72.
Dinitroamidobenzol aus Dinitrochlorbenzol S. 82.		
$\beta$ -Naphtylamin aus $\beta$ -Naphtol S. 80.	Nitrobrompropionsäure aus Nitroximmtsäure S. 76.	Xylidin aus Xylenol S. 81.

<sup>1</sup> Bull. de la soc. industr. de Mulhouse. 1893. 88. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 53. 182.

<sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 53. 450.

## Entfärben und Klären von Flüssigkeiten.

*Allgemeines über Entfärbungs- und Klärmittel.*

*Tierkohle.*

*Schweflige Säure.*

*Bleiacetat.*

*Zinnchlorür.*

*Kieselguhr.*

Schon im vorigen Jahrhundert hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der Tierkohle erkannt. Sie ist das in den Laboratorien fast ausschließlich gebrauchte Entfärbungsmittel.

Außer ihr wird in geradezu verschwindenden Ausnahmefällen noch die viel schwächer wirkende schweflige Säure verwendet, deren Verwendung schon durch ihre Säurenatur eine weit beschränktere als die der indifferenten Tierkohle ist, und entsprechend steht es mit dem Zinnchlorür.

Die weiteren entfärbenden und klärenden Mittel, die wir noch kennen lernen, fallen wie das Bleiacetat die zu entfernenden Stoffe (meist Farbstoffe) geradezu aus, oder wirken mechanisch durch eine Art von Flächenanziehung wie die Kieselguhr. Auf Flächenanziehung kann doch schließlich aber auch nur die Wirkung der Tierkohle beruhen. So kann es denn kommen, daß man diese ihre Eigenschaft geradezu zur Darstellung der von ihr angezogenen Substanz verwendet, wie wir ebenfalls sehen werden.

### Entfärben durch Tierkohle.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP<sup>1</sup> warnt besonders vor eisenhaltigen Präparaten, dem Verfasser die Warnung vor kupferhaltigen Präparaten hinzufügen muß.

Viele ätherische Lösungen, wie sie z. B. durch Ausschütteln erhalten werden, entfärbt gute Tierkohle schon in der Kälte, wenn man sie unter zeitweiligem Schütteln etwa 24 Stunden mit ihnen stehen läßt. Am besten verbindet man diese Art des Entfärbens zugleich mit dem Entwässern der Flüssigkeit, indem man außer der Tierkohle noch wasserfreies Natriumsulfat, Chlorcalcium oder ähnliches (s. im Abschnitt „Trocknen“) in sie giebt.

Die Entfärbung in der Kälte ist aber nur Ausnahme. Im allgemeinen muß man die zu entfärbenden Flüssigkeiten mit der Tierkohle kochen, und dieses Kochen muß manchmal stundenlang<sup>2</sup> fortgesetzt werden.

Die Erfahrung lehrt auch immer wieder von neuem, daß feingepulverte Kohle, namentlich Blutkohle, in geringer Menge mit durch die Filter geht.<sup>3</sup> Man soll deshalb niemals Substanzen zur Elementaranalyse benutzen, die aus Lösungen krystallisierten, die durch Kohle entfärbt waren wegen der doch sehr unerfreulichen Folge einer verdorbenen Elementaranalyse, sondern

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 185. — <sup>2</sup> *Ann.* 240. 169.

<sup>3</sup> Es sei in dieser Beziehung z. B. an LIEBIG's Erfahrungen bei der Elementaranalyse des Allantoin's, das von der Entfärbung her noch Spuren Tierkohle enthielt, und so ganz falsche Resultate gab, erinnert. Siehe in dessen Lebensbeschreibung B. 23. R. 819.

soll sie hernach noch einmal behufs Umkrystallisierens auflösen und filtrieren, bei welcher Gelegenheit die Reste der Kohle dann auf dem Filter zurückbleiben. Indem man nun die das erste Mal zum Entfärben benutzte, auf dem Filter gebliebene Kohle mit Alkohol z. B. auskocht und diesen zum hier empfohlenen zweiten Umkrystallisieren benutzt, gewinnt man zugleich den größten Teil der Substanz wieder, die sonst an der ursprünglich zum Entfärben benutzten Kohle haften zu bleiben pflegt.

### Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art.

Kohle hält Substanzen aller Art, somit nicht nur Farbstoffe, stark zurück, ja so stark, daß man darauf also geradezu eine Darstellung mancher Stoffe basieren kann, wofür wir hier gleich Beispiele anführen wollen, da sich zur Besprechung dieser Eigenschaft der Kohle sonst im Buche keine Gelegenheit bietet. Nach LIEBERMANN<sup>1</sup> wird z. B. harnsaures Kalium besonders stark von ihr zurückgehalten, ebenso geht es mit Salzen aromatischer Säuren, so daß schmerzliche Substanzverluste dadurch herbeigeführt werden können. Sie zerlegt sogar alle fettsauren Salze derart, daß freie Säuren im Filtrat nachweisbar sind; und nicht anders wirkt sie auf die Salze von Alkaloiden, z. B. auf essigsaures Morphin und citronensaures Koffein. Diese Dissoziationserscheinungen treten aber nur in wässrigen, nicht in absolut alkoholischen Lösungen auf.

HOPFF hat wohl zuerst angegeben, daß die Holzkohle, sowie auch besonders die Tierkohle, den Auskochen mancher Pflanzenstoffe entweder schon in der Kälte oder doch sicher während des Siedens das bittere Prinzip entzieht. Nach KROMAYER<sup>2</sup> eignet sich die Knochenkohle zur Entbitterung solcher Auszüge am besten, und zwar im feingekörnten Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Kohle nach dieser Richtung hin manche Übelstände zeigt. Zur Entfernung ihr etwa anhaftender ammoniakalischer Produkte ist sie vorher anhaltend mit Wasser auszukochen und dann frisch auszuglühen.

Aus 300 g Kalmuswurzel gewann THOMS<sup>3</sup> so 0,29 g Bitterstoff, und GEUTHER<sup>4</sup> verfuhr derart, daß er den Auszug dieser Wurzel so lange mit Tierkohle kochte, bis der Geschmack erwies, daß diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr ihn wieder durch Auskochen mit Alkohol von 99<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

### Schweflige Säure.

Außer durch Tierkohle entfärbt man also auch durch schweflige Säure; KNORR<sup>5</sup> entfärbte z. B. so die methylalkoholische Lösung des Antipyrins.

Wenn sie in den Laboratorien bis jetzt auch eine höchst unbedeutende Rolle spielt, so liegt das in der Technik ganz anders. Hat sie doch seit etwa

<sup>1</sup> Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1877. 2. 331.

<sup>2</sup> Die Bitterstoffe Erlangen. 1861. 18. — <sup>3</sup> Ar. 1886. 486. — <sup>4</sup> Ann. 240. 94.

<sup>5</sup> B. 17. 549.

0 Jahren endgültig die Knochenkohle aus der Rohzuckerfabrikation ausgeschaltet, indem sie an ihrer Statt das Entfärben der Säfte besorgt, und damit diese Fabrikation von der so mühevollen und unerfreulichen „Wiederbelebung“ der gebrauchten Knochenkohle befreit.

### Entfärben durch Fällungsmittel.

Als Fällungsmittel für Farbstoffe findet hauptsächlich Bleiacetat in neutraler und basischer Form Verwendung. Nach FISCHER<sup>1</sup> ist das reine zweifach basisch essigsaure Blei viel wirksamer als das gewöhnliche basische Bleiacetat, weil es so manches niederschlägt, was auf den Zusatz des letzteren nicht ausfällt. Solches zweifach basische Bleiacetat,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{PbO}$ , erhält man nach LÖWE,<sup>2</sup> wenn man 500 ccm einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleiacetat mit 100 ccm Ammoniak von 0,96 spez. w. in einem Kolben mit gutem Verschluss kalt vermischt. Nach mehreren Tagen hat sich eine reichliche Krystallisation von ihm gebildet. Diese Krystalle werden auf dem Filter mit wenig destilliertem Wasser abgewaschen. Sie lösen sich hernach schon in kaltem Wasser ohne Rückstand auf.

Die zu entfärbende Flüssigkeit kann eine wässrige oder alkoholische Lösung sein, sie mag neutral oder alkalisch reagieren, das Verfahren ist immer das, daß man ihr so lange von der neutralen oder basischen Bleiacetatlösung zusetzt, bis das Filtrat hell, wenn erreichbar, wasserhell erscheint. Das Filtrat wird alsdann durch Schwefelwasserstoff oder genaue Zugabe von Schwefelsäure wiederum entbleit. Manches Mal reißt erst der Schwefelbleiniederschlag den Rest des Farbstoffs mit nieder.<sup>3</sup>

Will man basisches Bleiacetat in alkoholischer Lösung verwenden, so setzt man ihm vorher das fünf- bis sechsfache Gewicht an alkoholischem Ammoniak zu, wodurch man eine klare alkoholische Bleilösung erhält.

Aber man beachte wohl, daß das basische Bleiacetat außer Farbstoffen auch viele andere indifferente Verbindungen aus den Lösungen ausfällt, so z. B. alle Glukoside. Nach SCHMIEDEBERG<sup>4</sup> werden in der Regel Gummi und Pflanzenschleim schon durch das neutrale essigsaure Blei, sicher durch Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlehydrate in wässriger Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen einen Niederschlag geben; erst nach Zusatz von Ammoniak fallen sie als Bleiverbindungen aus. Dieses zu wissen ist von besonderem Interesse bei der Verarbeitung von Pflanzenextrakten, z. B. zum Zwecke der Gewinnung von Alkaloiden aus ihnen, auf die wir im Abschnitt „Darstellung von Alkaloiden“ näher eingehen werden.

Von besonderem Interesse ist dieses auch in Rücksicht auf die Analyse des Harns. Die Harnen Kranker enthalten ja sehr oft Zucker, und so ist es sehr wichtig, daß BRÜCKE<sup>5</sup> darauf hingewiesen hat, daß, obgleich also Bleiessig allein in reinen Zuckerlösungen keinen Niederschlag erzeugt, dennoch eine geringe partielle zuckerhaltige Fällung mit ihm aus künstlichen und pathologischen Zuckerharnen erhalten wird.

<sup>1</sup> B. 27. 3195. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 1. 98. 397. — <sup>3</sup> B. 24. 4216. — <sup>4</sup> Z. 3. 114.  
<sup>5</sup> Ar. 1880. 447.

Nun ist doch die quantitative Bestimmung des Zuckers in Harnen mittels der Rechtsdrehung, die sie im Polarisationsapparat bewirken, eine sehr oft vorkommende Aufgabe. Die Harne sind aber fast stets zu stark gefärbt, um das direkte Ablesen im Polarisationsapparat zu gestatten, und müssen deshalb vorher entfärbt werden. (Nicht zu vergessen ist, daß, falls sie Eiweiß enthalten, auch dieses, weil es im Polarisationsapparat links dreht, also einen Teil der Drehung des Zuckers kompensieren würde, vorher entfernt werden muß. Wie leicht das zu erreichen ist, siehe in der „Praxis der Harnanalyse“; vergleiche die Anmerkung auf Seite 13.)

In den Fällen, wo quantitativ gearbeitet werden soll, wie also beim Entfärben von zuckerhaltigem Harn oder von sonstigen Zuckersäften, muß der Zusatz von Bleiessig natürlich im bestimmten Maßverhältnis erfolgen, um die durch ihn veranlasste Verdünnung in Rechnung ziehen zu können. Zur Umgehung dieser Unbequemlichkeit zieht Verfasser es vor, alle Harne mit einer Spur bester Blutkohle zu entfärben, was sehr leicht gelingt und wozu dann keine Meßgefäße nötig sind.

Es wurde vorhin erwähnt, daß manche Verbindungen nicht auf Bleiessig allein, sondern erst auf nachherigen Zusatz von Ammoniak ausfallen. Aber an Stelle des Ammoniaks können auch andere Basen Verwendung finden. So fällte FISCHER<sup>1</sup> die Ribose als Bleiverbindung so aus ihrer Lösung, daß er zu dieser einen Überschuss von basischem Bleisalz und alsdann eine zur Ausfällung dieses Bleis genügende Menge Barytwasser setzte. Durch Zerlegung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelsäure und Eindampfen des so erhaltenen Filtrats kam er dann zur fast aschefreien Ribose.

Wie man sieht, ist die Behandlung von Lösungen mit Bleiessig behufs Entfärbung noch weit mehr als die mit Tierkohle zugleich zur Darstellung von Körpern geeignet, und speziell manche Farbstoffe sind aus ihren Lösungen überhaupt nur auf diese Art durch Wiederabscheidung aus ihrer Bleiverbindung gewinnbar.

Während in den Laboratorien also fast nur Bleiacetat angewandt wird, wird in einem Patent<sup>2</sup> ganz besonders das Zinnchlorür empfohlen, und es mag dessen Anwendung wohl in manchen Fällen auch in diesen von Nutzen sein. Die dunklen theerigen Rohlaugen von Oxysäuren, wie Salicylsäure, Anissäure, Kresotinsäure, sowie von Phenol und seinen Homologen, bei denen Mittel wie Chlorzink (!) oder reduzierende Agentien, wie Eisenchlorür oder schweflige Säure, ohne jeden Erfolg sind, sollen nämlich diesem Patente zufolge durch das Zinnchlorür auf das vorzüglichste gereinigt werden. So sollte man zu den rohen Salicylsäurelaugen, wie sie das so berühmt gewordene, aber jetzt ganz überholte KOLBE'sche Verfahren lieferte, unter schwachem Erwärmen und Umrühren solange Zinnchlorürlösung geben, bis die sich vom Niederschlage trennende Flüssigkeit wasserklar geworden war, worauf Salzsäure aus dem Filtrate eine Salicylsäure ausfällte, die, nachdem sie bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen war, als rein bezeichnet werden konnte. Heute stellt man also die Salicylsäure<sup>3</sup> weit bequemer als nach dem KOLBE'schen Verfahren dar, so daß bei ihrer jetzigen Gewinnung diese Reinigung keine Rolle mehr spielen kann.

<sup>1</sup> B. 24. 4220. — <sup>2</sup> D. R.-P. 65131 u. 67696. — <sup>3</sup> D. R.-P. 78708.



Etwa 20 Jahre früher haben auch schon ILLASIWETZ und HABERMANN<sup>1</sup> angegeben, daß, wenn man Eiweiß durch Kochen mit Salzsäure in ein Gemisch von Amidosäuren u. s. w. überführt, man sehr dunkle Laugen erhält. Setzt man dem Gemisch dagegen von vornherein Zinnchlorür zu, so bleibt es weit heller, und die Reindarstellung der entstandenen Produkte ist eine leichtere. Sie haben in ihm damals also kein Entfärbungsmittel, sondern ein Mittel zur Verhinderung unerwünschter Farbstoffbildungen gesehen. Dazu mag es auch bei vielen anderen Spaltungen mit Salzsäure brauchbar sein.

### Das Klären von Flüssigkeiten.

Im allgemeinen kann man Flüssigkeiten durch Filtration (siehe den nächsten Abschnitt) klar bekommen. Sind so feine Niederschläge in ihnen verteilt, daß sie mit durchs Filter gehen, so sucht man diese in gröbere Niederschläge einzuhüllen, damit sie trotzdem von ihm zurückgehalten werden. Man setzt also z. B. zur Flüssigkeit etwas Bleiacetat oder Baryumchloridlösung und giebt dann ein wenig Natriumkarbonatlösung<sup>2</sup> zu, worauf das ausfallende Blei- oder Baryumkarbonat den feinen Niederschlag mit niederreißt.

Auf diesem Wege bringt man jedoch Salze in die Lösungen, die nicht gerade immer erwünscht sind. Durch eine passendere Auswahl der zuzusetzenden Stoffe, nämlich so, daß diese sich auch zugleich gegenseitig wieder völlig ausfällen, kann man das aber vermeiden.

So hat SCHENK<sup>3</sup> zum Klären von gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten die Wirkung von Thonerde in Verbindung mit Baryumsulfat in statu nascendi besonders geeignet gefunden, und seine Art der Ausführung des Verfahrens ist folgende: Die heißen, zu reinigenden gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten werden, je nach dem Gehalt der Lösung an Extrakt, mit einer Lösung von Thonerdesulfat versetzt. Nach gutem Durchmischen werden die entsprechenden Barythydratmengen zugegeben und wird unter fortwährendem Rühren auf ca. 20° abgekühlt. Z. B. erfordert eine Quebrachobrühe von 4° B. auf 1000 l Flüssigkeit 2 kg Thonerdesulfat und 0,944 kg Barythydrat. Die so erhaltenen trüben Flüssigkeiten klären sich nach ihm äußerst schnell, und lassen sich völlig klar filtrieren. Durch die doppelte Umsetzung haben sich also Baryumsulfat und Thonerde gebildet, welche beide auf dem Filter bleiben. Thonerde allein, und zwar als colloïdale Thonerde<sup>4</sup> war schon früher zum Klären empfohlen worden.

### Kieselgur.

Haben wir in der Tierkohle ein Mittel, welches im Gegensatz zu Fällungsmitteln, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, Lösungen entfärbt, so besitzen wir im Kieselgur ein solches, welches, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, trübe Lösungen, die an sich kein klares Filtrat geben, klar filtrierbar macht. Anfang der sechziger Jahre hat sich schon KRAL<sup>5</sup> die Filtration von Zuckersäften über Kieselgur zu deren

<sup>1</sup> Ann. 169. 155. — <sup>2</sup> Z. 9. 493. — <sup>3</sup> D. R.-P. 71309. — <sup>4</sup> D. R.-P. 6713.

<sup>5</sup> Ch. Z. 17. 1487 u. 1551.

Reinigung patentieren lassen, doch ist dieses Klärverfahren dann wieder in Vergessenheit geraten.

Zu den Flüssigkeiten, bei denen kein in chemischen (nicht bakteriologische) Laboratorien übliches Filtrieren zu klaren Filtraten führt, gehören nun die fauligen, indem die Fäulnisbakterien, weil sie kleiner als die Poren Papierfilter sind, diese passieren und so das Filtrat trübe erscheinen lassen. Schüttelt man jedoch solche Flüssigkeit mit Kieselgur tüchtig durch, wie JOLLES<sup>1</sup> empfiehlt, so wird man ein klares Filtrat erhalten. Dieses ist nützlich für physiologisch-chemische Arbeiten aller Art oft von großem Wert.

Auf diese Weise ist es jetzt auch möglich, in den so häufig vorkommenden, durch Bakterien getrübbten Harnen, welche sich nach dieser Methode durch gewöhnliches Filtrierpapier klar filtrieren lassen, Spuren Eiweiß, die beim Kochen eintretende, durch einen zugesetzten Tropfen Essigsäure nicht wieder verschwindende Trübung, oder nach einer der anderen üblichen Methoden zu erkennen, wofür früher keine Methode bekannt war (s. Anmerkung Seite 89).

Zum Klarfiltrieren der Urine benutzt Verfasser das rohe Kieselgur, es als Verpackungsmaterial sich in Kisten, in denen Chemikalien in Flaschen versandt werden, findet. Wir begegnen übrigens dem Kieselgur später im Buche wieder, worauf wir hier hinzuweisen nicht unterlassen wollen. Wir werden sehen, daß seine Oberflächenanziehungskraft nicht nur zum Festhalten von Bakterien, sondern auch zur Veranlassung einer innigeren Berührung von Stoffen, die aufeinander wirken sollen, dienen kann, und so Ansehen zu quantitativen macht, die ohne seine Gegenwart weit hinter diesem Ergebnis zurückbleiben. Siehe z. B. die Darstellung der Benzolsulfosäure Abschnitt „Sulfieren.“

Schließlich sei auch mitgeteilt, daß in der Technik außer Kieselgur noch Lehm als Klärmittel benutzt wird, und zwar bei der Darstellung von Milchwasser. Diese erfolgt doch bekanntlich so, daß man aus der gewonnenen Milch das festgewordene entfernt, worauf die Molke anfänglich dem Wasserbade hernach auf freiem Feuer konzentriert wird, bis die Phosphate ausfallen. Nunmehr wird wieder in Wasser gelöst, was zu einer von Eiweißteilchen getrübbten, nicht ohne weiteres klar filtrierenden Lauge führt. Das Klarfiltrieren erreicht man nun in diesem Großbetriebe an einzelnen Centnern dadurch, daß man vor der Filtration die Lösung mit etwas Lehm kräftig durchrührt, um dann erst aus dem vorsichtig wieder eingedampften Filtrat den Milchwasser auskristallisieren zu lassen.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt besondere Angaben über Verhalten von Lösungen, welche enthalten:

*Antipyrin* S. 90.  
*Eiweiß* S. 92, 93, 94.  
*Gummi* S. 91.  
*Harn* S. 91.

*Kaliumurat* S. 90.  
*Koffeincitronat* S. 90.  
*Kohlehydrate* S. 91.  
*Milchzucker* S. 94.

*Morphiumacetat* S. 90.  
*Pflanzenschleim* S. 91.  
*Ribose* S. 92.  
*Salicylsäure* S. 92.

<sup>1</sup> Z. A. 29. 406. (1894).

# Filtrieren und Abpressen von Niederschlägen.

*Abhebern und Dekantieren.*

*Verschleissen der Trichter.*

*Ersatz der glatten Trichter durch gerippte u. s. f.*

*Filtration bei Minderdruck.*

*Heisswasser und Heissdampftrichter. Eistrichter.*

*Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.*

*Kolieren.*

*Auswaschen und Abpressen der Niederschläge.*

Für das Filtrieren gelten im grossen Ganzen die von anorganischen Arbeiten her bekannten Verfahren. Da bei diesen aber das präparative Arbeiten im Verhältnis zum analytischen sehr zurück tritt, hat man in den organisch-chemischen Laboratorien, wo doch das Gegenteil der Fall ist, die Verfahren für erstere Zwecke allmählich weiter ausgebildet.

## Das Abhebern.

Man wird auch hier grössere Mengen klarer Flüssigkeiten, die über schlecht filtrierenden Niederschlägen stehen, abhebern, und die Niederschläge durch Dekantieren auszuwaschen versuchen, bevor man sie aufs Filter bringt. Nun haben gewöhnliche Heber, deren beide Enden nach unten sich öffnen, eine ziemlich stark saugende Kraft, welche, wenn man die Flüssigkeit wirklich möglichst vollständig vom Bodensatz abzuziehen sucht, stets zum Mitreissen eines Teils des Niederschlags führt. Biegt man aber das kürzere Ende des Hebers nach oben um, wie die Abbildungen eines einfachen und eines vollkommeneren Exemplars zeigen, so fällt diese Unannehmlichkeit fort. Man kann sogar ihren umgebogenen Teil vorsichtig in den Niederschlag eintauchen, so dass die Öffnung A dann dicht über diesem liegt, und hat nun trotzdem kein Mitreissen des Niederschlags zu befürchten, wie die Erfahrung lehrt.

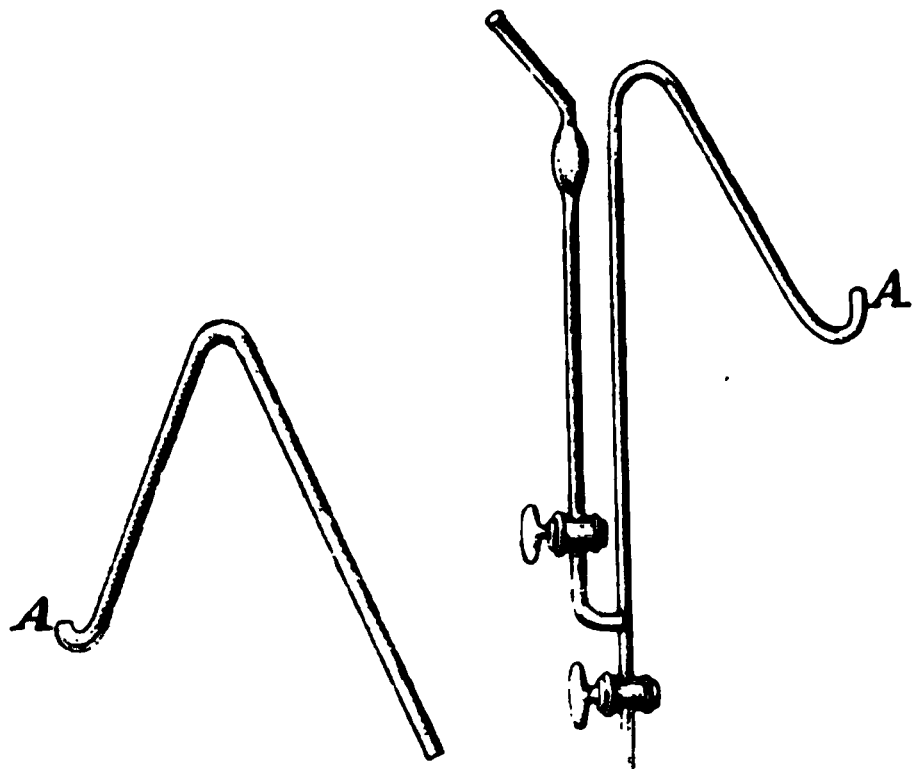


Fig. 58. Heber mit aufgebogenem Saugende.

## Die Trichter.

Statt in gewöhnliche Trichter Papierfilter zu legen, kann man hier in vielen Fällen so verfahren, dass man in sie eine Glaskugel legt, und auf diese 1 bis 2 cm hoch Seesand schüttet. Das Filtrieren pflegt sehr rasch vor sich zu gehen, und sollte sich das Filter verstopfen, so kann man die

oberste Fläche des Sandes selbst bei gefülltem Trichter mit einem Spatel vorsichtig wegkratzen, um es von neuem zu beschleunigen. Den größten Teil der Substanz wird man frei von Sand aus dem Trichter bringen, den Rest trennt man von ihm durch Abschlemmen. Hat man es mit verhältnismäßig grobkörnigem Material, z. B. Krystallen in ihrer Mutterlauge zu thun, so kann man auch den Sand fortlassen.

Faltenfilter haben außer der Unbequemlichkeit ihrer Herstellung den Nachteil leicht zu reißen. Man benutzt deshalb statt ihrer weit besser ge-

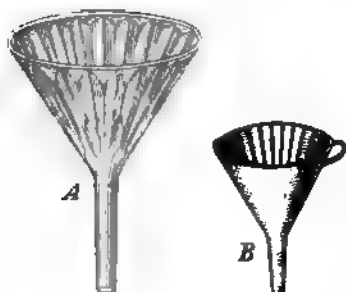


Fig. 59. Rippentrichter.

rippte Trichter, in die man glatte Filter legt, wobei dann also die Form des Trichters dafür sorgt, daß die Hälfte ihrer Oberfläche als Filtrierfläche zur Geltung kommt. Von den gläsernen gerippten Trichtern hat Verfasser die nebenbei abgebildete Form A am schnellsten arbeitend gefunden; aber auch die Porzellantrichter B bewähren sich gut. Letztere können, da sie viel Wärme in sich aufspeichern, also lange heiß bleiben, bei schnell filtrierenden Flüssigkeiten öfters den Heißwassertrichter (siehe weiterhin) ersparen. Sobald es sich um große Trichter handelt, tritt stets die Gefahr des Reißens der Spitze des

Papierfilters infolge übermäßigen Drucks der hohen auf ihr lastenden Flüssigkeitssäule ein. Zur Vermeidung des Uebelstandes legt man in die Öffnung eines großen Rippentrichters einen kleinen gewöhnlichen Trichter hinein, wodurch diese Gefahr beseitigt wird, indem dann die Spitze an ihm die nötige Unterstützung findet.

### Filtration unter Minderdruck.

Das Filtrieren unter Verwendung von Minderdruck hat zur Beschleunigung des Vorgangs, sowie zur bequemeren Handhabung der Niederschläge, ebenfalls zu manchen Änderungen gegenüber dem Arbeiten mit anorganischen Niederschlägen für analytische Zwecke geführt. Doch konnte das Prinzip keine Änderungen mehr erleiden.

Da bei organischen Arbeiten oft die möglichst verlustlose Gewinnung auch geringer Filtratmengen von hohem Werte ist, liefern jetzt BENDER & HORN, München, Filtrierstutzen in Form und Größe der Reagenzgläser, welche auf einem Untersatz durch Federn festgehalten werden. Hierdurch ist das Hängenbleiben von viel Flüssigkeit im Gefäß, im Gegensatz zu den größeren eigentlichen Filtrierstutzen vermieden.

Bei den älteren Filtrierstutzen muß der Hals des Trichters durch einen Gummistopfen geführt werden, der seinerseits auf den Hals des Stutzens passen muß. WALTER bewirkt jetzt luftdichten Abschluß so, daß er auch den Hals des Filtrierstutzens trichterförmig formt. Nunmehr wird, wenn in diesem ein entsprechend großer Gummiring A liegt, jeder beliebige Trichter ohne weiteres auf ihn gesetzt werden können, worauf nach Anlassen der Pumpe die Dichtung durch den Luftdruck selbst erfolgt. Man hat hier also nicht nötig, den Gummistopfen in den Hals eines Stutzens hineinzudrücken, und

was wichtiger ist, man kann nach Abstellung der Pumpe den gefüllten Trichter, ohne einen Zug ausüben zu müssen, durch den öfters Teile des Trichterinhalts herausgeschleudert werden, vom Stutzen wieder abheben.

Um das auf dem Filter sich ansammelnde Material sich nicht in die Spitze des Trichters ziehen zu lassen, sowie zur Vergrößerung der Filterfläche, die immer beschleunigend wirken muß, legt man in die Trichter nach WITT's<sup>1</sup> Vorschlag Filterplatten von Porzellan, die reichlich mit Löchern versehen sind. Man bedeckt sie mit einem gewöhnlichen runden Filter.

BUCHNER<sup>2</sup> hat diese Platten mit dem Trichter zusammen aus Porzellan aus einem Stück herstellen lassen. Während die WITT'schen Platten für kleinere Substanzmengen sich in den Glastrichtern sehr gut bewähren, zieht Verfasser für größere die BUCHNER'sche Anordnung vor, bei der die Abdichtung von vornherein gegeben ist. Wir sehen einen solchen Filtriertrichter mit seinen graden Wänden auf Figur 63 abgebildet.

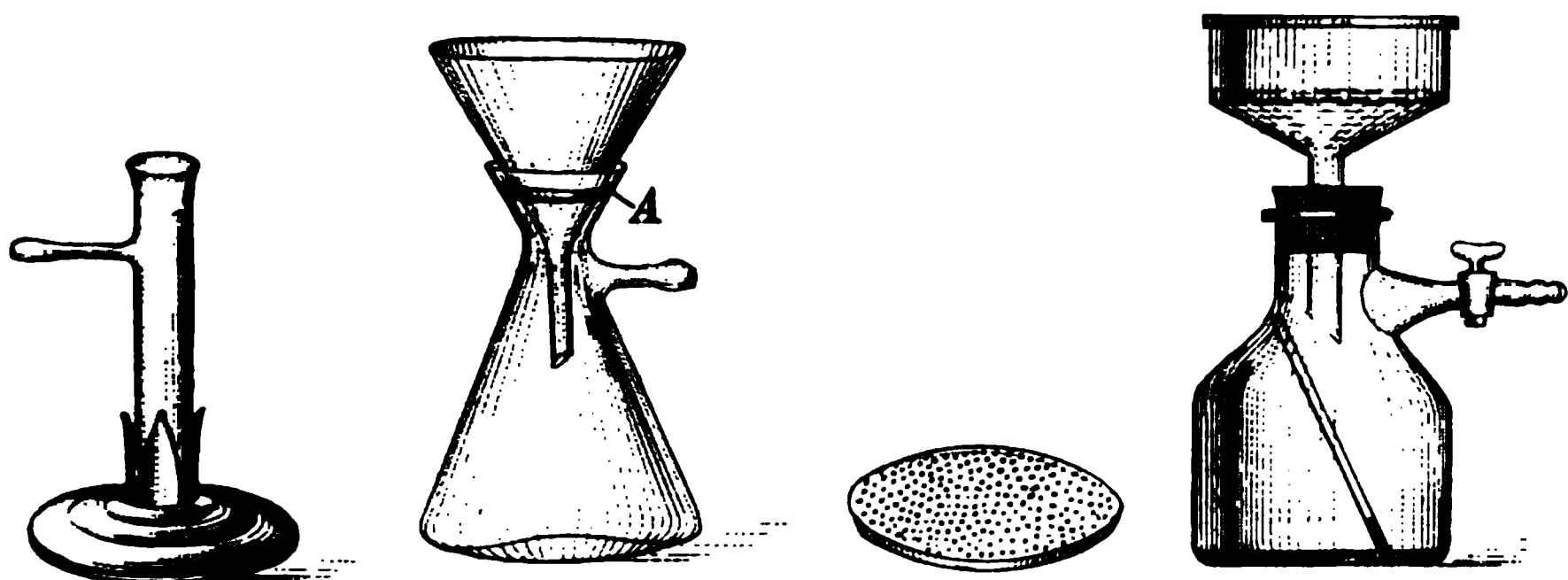


Fig. 60.

 Filtrierstutzen in  
Reagenzglasform.

Fig. 61.

 Filtrierstutzen mit trichter-  
förmigem Hals.

Fig. 62.

Filtrierplatte.

Fig. 63.

Filtrierstutzen mit Hahn.

Er ist hier auf einen Filtrierstutzen mit Hahn, wie ihn WAHL<sup>3</sup> vorgeschlagen hat, und wie ihn KÄHLER & MARTINI, Berlin, liefern, aufgesetzt. Der Vorteil dieses Hahns besteht in folgendem:

Bei der gewöhnlich üblichen Filtriermethode muß die Saugpumpe, solange die Filtration vor sich geht, beständig das Vacuum aufrecht erhalten und kann zu keiner zweiten gleichzeitigen Filtration benutzt werden. Bei Anbringung des Hahns genügt es, sobald in der Flasche ein Vacuum vorhanden, ihn zu schließen, worauf die Filtrierpumpe zu weiteren Zwecken benutzt werden kann. Das Abdichten solcher Hähne ist uns von Seite 50 her bekannt.

Eine in die Flasche gebrachte Glasröhre, deren eines Ende geschlossen ist, ist beim perfekten Vacuum leer, während sie sich beim geringsten Luftzutritt mit dem Filtrat füllt, und so diesen anzeigt.

Porzellantrichter von üblicher Form, in denen die WITT'schen Platten gleich mit angebracht sind, hat HIRSCH empfohlen, auch sie bewähren sich in gleicher Weise.

<sup>1</sup> B. 19. 918. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1888. 1277. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1897. 415.

Handelt es sich um größere Substanzmengen, als sich auf gewöhnlichen Filtern bewältigen lassen, so kann man sich der Nutschen bedienen, wie sie ebenfalls BUCHNER<sup>1</sup> zuerst für Laboratorien empfohlen hat. Sie bestehen aus einem großen Porzellansieb (s. Fig. 64), welches auf einem doppelt tubulierten Glascylinder aufgeschliffen ist. Die obere Tubulatur wird mit der Luftpumpe verbunden, während aus der unteren nach Abstellung der Pumpe, das Filtrat von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Verfasser hat jedoch gefunden, daß es schwer hält, auf die Dauer die so große Schlifffläche zwischen dem Porzellansieb und dem Glascylinder dicht zu halten.

In ganz anderer Weise hat PUKALL<sup>2</sup> die Frage der Filtration bei Minderdruck zu lösen versucht. Seine Filter bestehen nicht aus Papier sondern aus recht hart gebrannten porösen Thonflaschen, wie sie die Abbildung 65 wiedergibt. Sie sind aus so hartem Thon, daß Stahl ihre Oberfläche nicht ritzt,

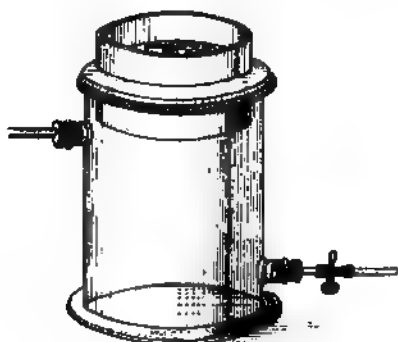


Fig. 64. Nutschapparat.

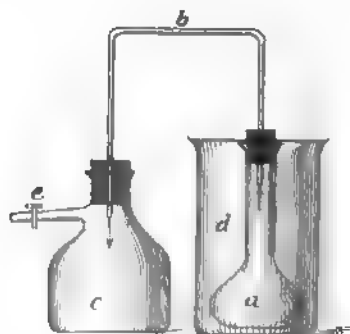


Fig. 65. Thonfilterflaschen.

sondern sich an ihnen abschleift, weshalb ein Zerbrechen bei ihnen wenig zu befürchten ist. Die Filtration erfolgt hier von aussen nach innen, indem das Filter *a* in das Becherglas *d* kommt. Die Verbindung mit der Vorlage *c* geschieht durch das Glasrohr *b*, das man durch eine Kautschukverbindung leichter beweglich machen kann. Nachdem man das System evacuirt hat schließt man den Hahn *e*, und überläßt den Apparat etwa über Nacht sich selbst. Je nachdem der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag sich an das Filter anlegt, geht die Filtration schneller oder langsamer von statten. Das Filtrat ist stets völlig klar, und es ist gleichgültig, ob die Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch, ob sie heiß oder kalt ist. Das Auswaschen der Niederschläge macht keine Mühe, und sie selbst sind hernach leicht abnehmbar oder abspritzbar.

#### Heißwasser und Heißdampftrichter.

Für heißgesättigte Flüssigkeiten, aus denen schon während des Erkaltes sich Krystalle auszuscheiden beginnen, ist es nötig, heiße Trichter anzuwenden, da sonst durch die Abkühlung in ihnen bereits das Krystallisieren beginnt und dadurch das Weiterfiltrieren unmöglich wird.

<sup>1</sup> Ch. Z. 1899. 95. — <sup>2</sup> B. 26. 1059.

e Menge des siedend zu filtrierenden recht gering, wie es meist bei  
 t, die für die Elementaranalyse bestimmt sind, der Fall sein wird,  
 nan, vor dem Einlegen des Filters, mit dem Glastrichter durch  
 ne, bis er recht heiß geworden. Das  
 nn bei Anwendung eines guten Fil-  
 s in den meisten Fällen, um während  
 n Zeit dieses Filtrierens das Aus-  
 on Krystallen im Trichter oder seinem  
 anzuhalten. In sonstigen Fällen be-  
 sich des Heißwassertrichters, in der  
 wie ihn Fig. 66 wiedergibt. Sehr  
 l aber die zu filtrierenden Lösungen  
 ie oder sonst feuergefährliche, und  
 wassertrichter infolge der dicht neben  
 enden Flamme kleine Brände in den  
 en verursachen, ist daher eine oft zu  
 de Erscheinung. Man soll sich in  
 allen daher lieber der Heißdampf-  
 n BERGAMI und STANGE bedienen,  
 erst KÄHLER und MARTINI geliefert  
 bei ihnen ist also die Wärmequelle  
 eter Dampf, und jede Feuersgefahr  
 ssen. Aber die Temperatur des  
 nufs, wenn der Dampftrichter seinen  
 erfüllen soll, wesentlich höher sein,  
 mperatur der zu filtrierenden Lösung.  
 rige Lösungen eignet sich daher  
 dep. 165°, für Anilin- Phenol-, oder Nitrobenzollösungen verwendet  
 mnaphtalin, Siedep. 280°.

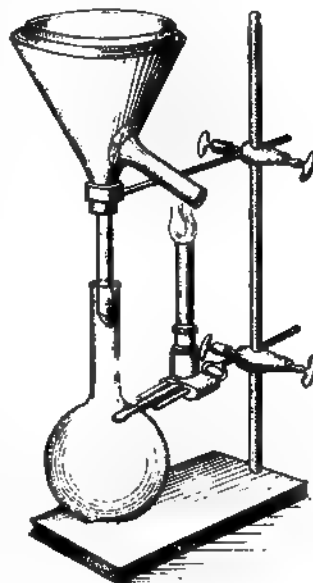
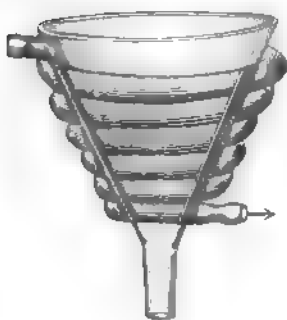


Fig. 66. Heißwassertrichter.



67. Heißdampftrichter.

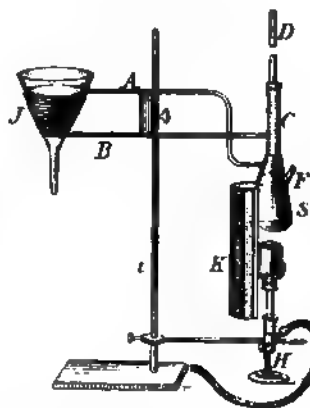


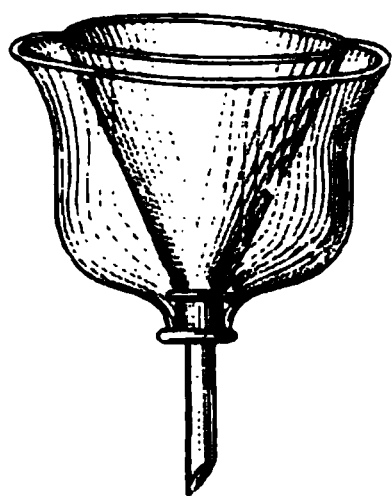
Fig. 68. Heißdampftrichter für hohe Temperaturen.

Notwendigkeit der Verwendung derartiger, nicht wie das Wasser in  
 Menge zur Verfügung stehender Flüssigkeiten hat es dann wün-  
 erschein lassen, den Dampfzeuger so mit dem Dampftrichter



zu verbinden, daß der verdichtete Dampf wieder in ihn zurückfließt. Dem entspricht die von PAUL<sup>1</sup> angegebene Konstruktion, welche wir in Figur 68 abgebildet sehen. Im kupfernen Siedegefäß *S* wird durch den Brenner *H* die Heizflüssigkeit, deren Siedepunkt beliebig hoch liegen kann, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Rohr *A* in die Trichterspirale *L*, umspülen den Trichter und gelangen in das Siedegefäß zurück, welches ein etwa 60 cm langes Glasrohr *D* als Luftkühler trägt. Der Schirm *K* trennt den Brenner vom Filtrat. Der Tubus *F* dient zum Füllen und Entleeren des Siedegefäßes. Indem ein andauernder Rückfluß des Materials stattfindet, kann man mit 30—50 ccm Siedematerial den Apparat beliebig lange in Thätigkeit halten.

Oft genug kommt es aber vor, daß auch bei Verwendung von Heißwasser- oder Heißdampftrichtern die Filtration, wenn sie langsam verläuft, nur ungenügend von statten steht, indem schließlich doch Verstopfung des Filters eintritt. Für solche Fälle bleibt wohl nichts anderes übrig, als den Trichter gut zugedeckt nebst einem Untersatz in einen hinreichend großen,



auf die entsprechende Temperatur gebrachten Wärmeschränk zu stellen, um so der Flüssigkeit genügende Zeit zum Abfließen zu lassen. Besondere Apparate für den Zweck für chemische Laboratorien sind bisher nicht konstruiert, und die in den bakteriologischen üblichen Dampfsterilisatoren, die ja diesem Zwecke dienen können, sind nur für wässrige Lösungen brauchbar.

### Eistrichter.

Fig. 69. Eistrichter.

Kommt man in die Lage, Blut und ähnliche leicht zersetzliche Flüssigkeiten filtrieren zu müssen, so wird man den Trichter in der abgebildeten Art, wie es SCHMIDT empfohlen hat, mit einer Kühlglocke umgeben, die man mit Eis oder einer Kältemischung füllt.

### Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.

In allen Fällen, in welchen es möglich ist, benutzt man Papierfilter, doch kommen verschiedentlich Ausnahmen vor, in denen ihre Verwendung nicht angebracht ist. So in der Eiweißchemie. Manche Eiweißniederschläge haften z. B. nach ihrem völligen Auswaschen derart am Papier, daß sie beim Herunternehmen von ihm schließlich nicht frei von seinen Fasern zu erhalten, also in diesem Zustande nicht mehr für die Elementaranalyse geeignet sind. In derartigen Fällen wird man an Stelle des Papiers rundgeschnittene und wie Papier gefaltete Stücke von feinem weißen Seidentuch<sup>2</sup> in den Glas-trichter legen.

Wenn hier die schließliche Beschaffenheit des Niederschlages die Ursache für die Unbrauchbarkeit von Papierfiltern ist, so hat sie natürlich weit öfter ihren Grund in der zu sauren oder zu alkalischen Beschaffenheit des zu Filtrierenden, welche die Benutzung von Papier geradezu unmöglich machen.

<sup>1</sup> B. 25. 2209. — <sup>2</sup> Z. 19. 8.

Dazu sei bemerkt, daß für Papier schon nicht mehr geeignete alkalische Flüssigkeiten, wenn sie nicht zu stark alkalisch sind, sich oft noch sehr gut durch Baumwollwatte filtrieren lassen. In den sonstigen Fällen verwendet man Glaswolle oder Asbest, von denen erstere schneller zu filtrieren pflegt. Namentlich wenn man etwas Asbest ohne weiteres in den Trichter legt, macht sich eine sehr unerfreuliche Langsamkeit geltend. Ganz so einfach, wie meist angenommen wird, ist aber auch die Herstellung eines guten Asbestfilters durchaus nicht, sondern man hat dazu nach CASAMAYOR<sup>1</sup> folgender Art zu verfahren. Der Asbest wird durch ein grobes Drahtsieb gerieben, der durchfallende Teil auf einem feinen Sieb durch aufströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf einem Trichter mit durchlöcherter Platinkonus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel geglüht. Zur Beschleunigung des Filtrierens bedient man sich auch bei den Glaswolle- und Asbestfiltern der Luftpumpen, wobei man dann unter das Filtermaterial, wie beim Papier, einen kleinen Konus aus Ölpapier oder einen Platinkonus legt.

### Kolieren.

Bei organischen Arbeiten kommen viele Niederschläge in größeren Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen. In solchen Fällen koliert man die Flüssigkeit, was man nach GENTILE<sup>2</sup> in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läßt man starke fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann zwei hervorragende Schnurenden.

Den zugehörigen Filterraahmen verfertigt man aus vier Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seiten der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, daß sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, daß jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, daß das Filttertuch frei hängt und ein Gefäß darunter gesetzt werden kann. Zum Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten, bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen, und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäß derart auf, daß die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem Gefäß befindet. Alsdann giebt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch, das man mit Filtrierpapier bedecken kann. Da aber in diesem Falle das Papier aufzuschwimmen pflegt, ist es besser, auf dieses dann noch ein zweites Tuch zu legen. Diese letztere Methode dient auch in der Technik zum völligen Klarfiltrieren siedender Laugen. Man nimmt dort die Tücher Quadratmeter groß, hat passende

<sup>1</sup> Ar. 1883. 377. — <sup>2</sup> *Farbenfabrikation*. Stuttgart 1860.

Spannvorrichtungen, und läßt die zwischen die Tücher gelegten Papierbogen sich mit ihren Rändern überragen, um schliesslich völliges Klarfiltrieren sicher zu erzielen. Verfasser hat mit 3 derartigen neben einander stehenden Filtern oft 10 000 l siedende Blutlaugensalzlösung in  $1\frac{1}{2}$  Stunden filtriert.<sup>1</sup> Das anfangs etwa trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat nichts zu wünschen übrig läßt. Im Laboratorium beschleunigt man das Durchlaufen auch wohl dadurch, daß man mit einem Spatel den festen Brei von aussen nach innen schiebt, so daß die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies thut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

In der Fabrikpraxis werden als Filtriervorrichtungen ausserordentlich viel die Filterpressen benutzt. Während man im Laboratorium durch Verminderung des Luftdrucks höchstens zu einer Atmosphäre Druckwirkung gelangen kann, wird bei diesen das zu filtrierende Material mittels Druckpumpen zwischen große Filtrierflächen geprefst. Dabei geht man bis zu 20 Atmosphären Druck, aber mit dem steigenden Druck vermehrt sich auch die Schwierigkeit des Abdichtens der zahlreichen Kammern. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Autoklaven (Seite 84). Was Arbeiter in der Fabrik infolge jahrelanger Übung und Erfahrung leicht erreichen, wird dem noch nicht technisch beschäftigt gewesenen Chemiker sehr oft kaum glücken, namentlich, wenn die Apparate nach öfterem Gebrauche anfangen Reparaturen zu erfordern. Man hat auch Filterpressen für Laboratorien konstruiert, die wohl von allen im vorausgehenden genannten Firmen zu beziehen, aber aus dem angegebenen Grunde nicht sehr verbreitet sind. Das Arbeiten mit ihnen ergibt sich aus ihrer Konstruktion und braucht deshalb hier nicht beschrieben zu werden.

### Auswaschen der Niederschläge.

In fast allen Fällen wird man Niederschläge, die sich in wässrigen Flüssigkeiten befinden, mit destilliertem Wasser auswaschen, alkoholische mit Alkohol u. s. w.

Aber es soll nicht unerwähnt bleiben, daß beim Auswaschen einzelner in wässrigen Flüssigkeiten befindlicher Niederschläge das destillierte Wasser, falls es nicht der Prozeß geradezu erforderlich macht, mit Vorteil durch eine schwache Salzlösung ersetzt wird, da feine Niederschläge dann viel weniger leicht mit durchs Filter gehen. So ging z. B., wie v. BAEYER<sup>2</sup> mitteilt, daß bei einer Oxydation in alkalischer Lösung aus Kaliumpermanganat abgeschiedene Manganhyperoxydhydrat beim Auswaschen mit destilliertem Wasser mit durchs Koliertuch, doch hörte dieser Übelstand bei Benutzung von sodahaltigem Wasser sofort auf.

Da von der anorganischen Chemie her ja bekannt ist, daß z. B. Flußwasser, in welchem man Lehm aufschwennt, nach wenigen Stunden durch

<sup>1</sup> Siehe die Abbildung in Band VII S. 341 des „Buches der Erfindungen, Gewerbe und Industrien“.

<sup>2</sup> Ann. 245. 139.

Absetzen wieder geklärt<sup>1</sup> ist, während, wenn das gleiche Quantum Lehm in der gleichen Menge destillierten Wassers aufgeschwemmt wird, dieses noch nach Tagen milchig getrübt erscheint, indem die feinsten Partikelchen<sup>2</sup> sich so lange schwebend erhalten, hat die Erscheinung nichts auffallendes.

Weiter giebt RITTHAUSEN<sup>1</sup> an, daß es die Gewinnung des Klebers aus Weizenmehl sehr erleichtert, wenn man das Mehl statt mit 70—80% destilliertem Wasser mit ebensoviel hartem oder Gipswasser einteigt, indem hier beim nachherigen Auswaschen durch die im Wasser gelösten kohlensäuren und schwefelsauren Erden die Auflösung und Wegspülung derjenigen Bestandteile des Mehles verhindert wird, welchen der Kleber die ihm eigentümliche Beschaffenheit verdankt. Weizenkleber ist sonach unter Verwendung von destilliertem Wasser überhaupt nicht darstellbar.

### Das Abpressen der Niederschläge.

Oft ist es erwünscht, einen an der Pumpe abgesogenen Niederschlag, oder einen solchen, der auf einem Koliertuch gut abgelaufen ist, durch Abpresser von der in ihm noch enthaltenen Flüssigkeit möglichst weiter zu befreien. Zu diesem Zwecke bediente man sich von immerher der verschiedenartigsten Pressen, die aber, da ihre Pressbacken aus Metall gefertigt waren, den Fehler hatten, leicht angegriffen zu werden. WITT<sup>2</sup> hat dann Pressen, wie sie nebenbei abgebildet und von KÄHLER & MARTINI, Berlin, beziehbar sind, herstellen lassen, deren Backen aus glasierter Porzellanmasse bestehen. Das Unterteil hat 240 mm im Quadrat und ist mit einer rings herumlaufenden Rinne versehen, welche die ablaufende Flüssigkeit auffängt, und wenn dieselbe reichlich ist, durch eine Schnauze abfließen läßt. Das Oberteil bildet eine Pyramide von 155 mm im Quadrat und 85 mm Dicke, welche an ihrer abgestumpften Spitze von einer gußeisernen mit Kautschuk gefütterten Kappe gefaßt und umschlossen wird. Die Pressflächen beider Backen sind sauber geschliffen und mit Rinnen versehen, welche sich kreuzen und der aus den Pressgut austretenden Flüssigkeit Abzug gewähren. Die beiden Backen liegen vollkommen frei in der Umfassung, so daß sie jederzeit herausgenommen und gereinigt werden können. Die von der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin gelieferten Porzellanbacken halten den sehr bedeutenden Druck der Spindelpresse aus, ohne zerdrückt zu werden.

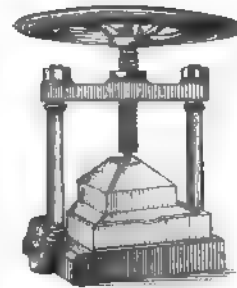


Fig. 70. Spindelpresse mit Porzellanbacken.

<sup>1</sup> Die Eiweißkörper der Getreidearten. Bonn 1872. S. 4. Dieses kleine, in seiner Art noch ganz unübertroffene Buch hat leider bisher keine Neuauflage erfahren.  
<sup>2</sup> B. 26. 1695.

# Krystallisation.

(Aussalzen.)

*Krystallisieren aus heißen oder verdunstenden Flüssigkeiten.*

*Krystallisationsmittel, ihre Auswahl und Beschaffenheit.*

*Krystallalkohol, Chloroform u. s. f.*

*Gewinnung der Krystalle aus den Lösungsmitteln und Mutterlaugen.*

*Die für krystallographische Zwecke brauchbaren Krystalle.*

*Umkrystallisieren.*

*Mischkrystalle.*

*Krystallinfektion.*

*Fraktionierte Krystallisation.*

*Krystallisieren nahestehender Derivate.*

*Aussalzen.*

Die Überführung organischer Körper in Krystalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man in den allermeisten Fällen, nachdem man sie zum Kochen erhitzt hat, mit der umzu-krystallisierenden Substanz, die dann beim Erkalten sich in Krystallen wieder ausscheidet.

Zur Erzielung größerer Krystalle muß man die Flüssigkeit sich langsam abkühlen lassen. Man kocht z. B. das Filtrat heißgesättigter Lösungen, die während des Filtrierens im untergestellten Becherglase bereits zu krystallisieren begannen, zur Wiederauflösung der Krystalle nochmals auf, setzt das Becherglas in das Wasser eines Wasserbades, das man passend erhitzt hat, also für wässrige Lösungen zum Sieden, für alkoholische auf  $80^{\circ}$  und so fort, und deckt das Ganze mit einem Tuche zu. Verfährt man auf diese Weise z. B. beim Umkrystallisieren von 5 g roher Hippursäure aus siedendem Wasser, so kann man sie sogleich in 5—6 cm langen Krystallen erhalten.<sup>1</sup>

Ofters krystallisiert man auch aus leicht verdunstenden Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff um. Ihrem allmählichen Verschwinden entspricht die Ausscheidung der Krystalle.

Um aus heißen Lösungen mehr Krystalle zu erzielen, als sie bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur liefern, ist es oft vorteilhaft, sie selbst, oder ihre Mutterlauge nach Entfernung des ersten Krystallanschlusses stark abzukühlen, ein technisch bekanntlich sehr ausgebildetes Verfahren. Man muß für diesen Zweck aber dann im Laboratorium nicht Wasser als Lösungsmittel wählen, damit kein Festwerden des Lösungsmittels eintritt, sondern etwa Schwefelkohlenstoff, der bei  $-116^{\circ}$  Alkohol von 95 Proz. der bei  $-130^{\circ}$ ,<sup>2</sup> oder Äther, der noch niedriger erstarrt<sup>3</sup> und Petroläther wird nicht einmal in flüssiger Luft fest,

Als Kältemischungen verwendet man etwa gleiche Teile Kochsalz und Schnee, die  $-17^{\circ}$ , Chlorcalcium und Schnee, die  $-48^{\circ}$  liefern. Stellt man noch größere Ansprüche, so wird man starre Kohlensäure mit Äther zu einem Brei anrühren, in welchen man das Gefäß setzt. Mit letzterer Mischung kann man bei Verwendung eines Vacuums bis  $-140^{\circ}$  gelangen. Ausführliche Angaben über das Arbeiten bei solch niedrigen Temperaturen

<sup>1</sup> Eine Methode zur Gewinnung regelmäßiger Einzelkrystalle von ganz besonderer Größe beschreibt MEYER (Ar. 1878. 312.) — <sup>2</sup> Ar. 1884. 63. — <sup>3</sup> B. 10. 78.

hat jetzt HEMPEL<sup>1</sup> gemacht. Da es nicht oft vorkommen wird, soll hier nur auf sie aufmerksam gemacht sein.

Ein sehr seltener Fall, dessen Auffinden wohl immer einem Zufall zu verdanken, ist es, wenn irgend ein indifferenten organischer Körper, der als solcher kaum zum Krystallisieren zu bringen ist, eine gut krystallisierende Doppelverbindung mit einem anorganischen Salz bildet. Dahin gehört der Traubenzucker, welcher, wie man lange<sup>2</sup> weiß, mit Kochsalz zusammen in centimetergroßen Krystallen von der Formel  $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$ , die, wenn man sie aus ihrer konzentrierten Lösung mit Methylalkohol<sup>3</sup> ausfällt, in wasserfreiem Zustande erhalten werden, auskrystallisiert. Nur auf diesem Wege ist es, bis FISCHER im Jahre 1885 die Osazone auffand, möglich gewesen, aus diabetischem Harn den Traubenzucker als solchen fest zu bekommen.

Weiter werden Krystalle auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden ihrer Gewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

### Die Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel benutzt man etwa folgende oder passende Gemische von ihnen, die bei ihrer Verwendung im speziellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, ohne chemische Einwirkung auf die umzukrystallisierenden Stoffe zu sein:

Von anorganischen Mitteln kommen in Betracht:

**Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure,**

von organischen:

**Aceton, Ather, Äthylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Essigsäure, Methylalkohol, Nitrobenzol, Petroläther, Phenol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol.**

In nicht so zahlreichen Fällen gelangen die nachstehend benannten Lösungsmittel zur Anwendung. Manche von ihnen sind in gewissen Fällen die einzig zum Ziele führenden, und ihre Benutzung, die vielleicht auf den ersten Blick etwas gesuchtes hat, so daß ihre Nennung hier überflüssig scheint, war geradezu eine Notwendigkeit. Ihre Zahl ist in den 8 Jahren, die seit ihrer letzten Zusammenstellung verflossen sind, nicht mehr sehr gestiegen.

Äthylbenzoat,<sup>4</sup> Allylalkohol,<sup>5</sup> Ameisensäure,<sup>6</sup> Amylal,<sup>7</sup> Anilin,<sup>8</sup> Azobenzol,<sup>9</sup> Chinaldin,<sup>10</sup> Cumol,<sup>11</sup> Dimethylanilin,<sup>12</sup> Epichlorhydrin,<sup>13</sup> Fluorwasserstoffsäure,<sup>14</sup> Glycerin,<sup>15</sup> Isobutylalkohol,<sup>16</sup> Kanadabalsam<sup>17</sup> oder Kolophonium (für Krystallisationserscheinungen unter dem Mikroskop). Kreosol, Naphtalin, Olivenöl (dient auch meist als unschuldiges Lösungsmittel für Substanzen, die Tieren unter die Haut gespritzt werden sollen). Paraffin,<sup>18</sup> Petroleum,<sup>19</sup> Salpetersäure, Schweflige Säure,<sup>20</sup> Teeröl,<sup>21</sup> Terpentin,<sup>22</sup> Thiophen, Xylol,<sup>23</sup> Walrat.<sup>24</sup>

<sup>1</sup> B. 31. 2993. — <sup>2</sup> Ann. 31. 195. — <sup>3</sup> Ann. 272. 165.

<sup>4</sup> B. 31. 1278. — <sup>5</sup> B. 19. 373. — <sup>6</sup> Ann. 271. 266. — <sup>7</sup> B. 26. 439.

<sup>8</sup> Ann. 157. 367. — <sup>9</sup> B. 23. 184. — <sup>10</sup> D. R.-P. 83046. — <sup>11</sup> B. 17. 2812.

<sup>12</sup> B. 26. 1035 u. D. R.-P. 73354. — <sup>13</sup> Ch. Z. 1897. 97. — <sup>14</sup> B. 12. 581.

<sup>15</sup> D. R.-P. 46252. — <sup>16</sup> B. 20. 3275. — <sup>17</sup> B. 23. 1747. — <sup>18</sup> B. 25. R. 488.

<sup>19</sup> B. 24. 2597. — <sup>20</sup> D. R.-P. 68474. — <sup>21</sup> B. 24. R. 652. — <sup>22</sup> Ann. 66. 7.

<sup>23</sup> B. 25. R. 185. — <sup>24</sup> B. 4. 334.



### Auswahl der Lösungsmittel.

Wenn auch im allgemeinen ziemlich jedes Lösungsmittel für ein Körper, der überhaupt krystallisiert, für ihn zugleich Krystallisationsmittel ist, so ist deswegen die Auswahl des geeignetsten immer näherer Überlegung wert. Namentlich, wenn es sich um die Reinigung von Körpern auf diese Wege, wie das ja meist der Fall ist, handelt, kann ein Lösungsmittel we schneller als ein anderes oder womöglich überhaupt nur eins zum Ziele führen.

Es giebt eben Fälle, wo Körper nur aus bestimmten Lösungsmitteln krystallisieren, aus anderen sich amorph und womöglich gar gallertartig ausscheiden. Hierfür sei folgendes Beispiel, welches PAWLEWSKI<sup>1</sup> beobachtet hat, mitgeteilt.

Eine einprozentige Lösung von Paraffin in Benzol, bei 20° erhalten, erstarrt um 5—7° abgekühlt, zu einer gleichmäßigen Gallerte, die sich an den Gefäßen nicht herausgießen läßt. Eine 2,2prozentige Lösung in Benzol giebt beim Abkühlen eine so dicke Gallerte, daß sie einige Gramm Gewicht aushalten kann, ohne den Zusammenhang zu verlieren. Ähnlich verhalten sich die Lösungen in p-Xylol. Die Lösung von 3,53 g Paraffin in 100 Chloroform bei 25—27° giebt beim Abkühlen bis 18° eine so konsistente Gallerte, daß sie 300 g Gewicht verträgt, ohne daß die Masse zusammengedrückt wird. Das hier ausgeschiedene Paraffin ist stark geschwollen, ähnlich der gekochten Stärke. Fast ebenso verhält sich auch Paraffin in Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Terpentin. Am charakteristischsten jedoch verhält sich Paraffin dem Äther gegenüber. Dünne mit Hilfe eines Rasiermessers erhaltene Späne von Paraffin zerfallen nach dem Übergießen mit Äther und Mischen zu einem feinen Pulver, wobei ein Teil des Paraffins in Lösung übergeht. Nach 12—20 stündigem Stehen der Lösung und Abkühlung nur um 2° scheidet sich das Paraffin in Form stark geschwollener Flocken aus, die Schleim oder einer Gallerte ganz ähnlich. Beim Ausscheiden des Paraffins aus den angeführten Lösungen kann man weder mit freiem Auge noch unter dem Mikroskop eine Spur von irgend einer Krystallisation bemerken. Anders jedoch verhält sich Paraffin der Essigsäure gegenüber. Diese Lösungen, ob gesättigt oder ungesättigt, scheiden bei der Abkühlung das Paraffin stets in Gestalt kleiner Schuppen oder Blättchen, die sich vollkommen vom Lösungsmittel trennen, ab. In diesem Falle konnte PAWLEWSKI in keiner Weise eine Gallerte erhalten. Selbst kochende essigsäure Lösungen scheiden beim Abkühlen das Paraffin in Schuppen aus.

Ein entsprechendes Verhalten anderer Körper verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber beobachtete PATERNO.<sup>2</sup>

### Näheres über einzelne Krystallisationsmittel.

#### Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hat man Substanzen aus Wasser umzukrystallisieren, auf die der Sauerstoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei vielen Aminen der Fall ist, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff zu

<sup>1</sup> B. 23. 327. — <sup>2</sup> Gaz. chim. ital. 1889. 1.



Krystallwasser findet sich in den verschiedensten Verhältnissen, zu  $\frac{1}{6}$  Molekül bei einzelnen Kohlehydraten, zu  $\frac{2}{3}$  Molekülen beim Phenylldihydro- $\beta$ -naphtotriazin<sup>1</sup> u. s. w. Solches Krystallwasser wird manchmal außerordentlich festgehalten, so verliert das Bariumsalz einer Acridonsulfosäure seine  $1\frac{1}{2}$  Moleküle davon erst bei 220°.<sup>2</sup>

Sehr merkwürdig hinsichtlich des Krystallwassers ist auch das Verhalten der Citronensäure.<sup>3</sup> Dampft man nach WITTER ihre Lösung ein, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so krystallisiert wasserfreie Säure beim Erkalten aus, die beim Umkrystallisieren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anschießt. Bringt man in die Lösung jedoch einen Krystall der gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Citronensäure, so erhält man jetzt ein wasserhaltiges Präparat. Diese seltene Eigenschaft bleibt auch in den Bleisalzen erhalten, wie das Verhalten der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure beweist.

Heiße Salzsäure zeigt sich sehr brauchbar, weil sie, während sie das krystallisierende Hauptmaterial löst, viele Harze ungelöst läßt. So krystallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle die Harze, die ihm von der Darstellung her anhaften, ungelöst zurückbleiben, ebenso verhält es sich mit dem Metabromnitrophenol,<sup>4</sup> und dem Py-1,3-Dioxychinolin u. s. w.<sup>5</sup>

Konzentrierte Schwefelsäure vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Krystallisationsmittel versagen. BAYER<sup>6</sup> erhielt z. B. mit ihrer Hilfe die Bichlorhydrurilsäure in krystallisierter Form, als er sie in der konzentrierten Säure löste und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausfällte. Manche Sulfosäuren, die aus Wasser nur in Form von Harzen sich ausscheiden, krystallisieren mit Leichtigkeit aus verdünnter Schwefelsäure, wie es z. B. LÖNNIES<sup>7</sup> bei der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure beobachtete.

## Aceton. Äther.

Aceton ist als Krystallisationsmittel wohl ebenso brauchbar wie der so viel verwendete Äther. Aus ihm lassen sich durch Wasserzusatz aber gelöste Substanzen ausspritzen bzw. kann man Aceton mit Wasser mischen, und so seine lösende Kraft in Rücksicht auf das umzukrystallisierende Material leicht modifizieren. Durch diese Eigenschaft ist es sogar dem Äther überlegen. Cholalsäure<sup>8</sup> vermag ein Molekül von ihm als Krystallaceton zu binden.

Der käufliche Äther reagiert gewöhnlich sauer.<sup>9</sup> Seine Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit Natronlauge. Der von dieser wieder abgehobene Äther wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt. Prüft man ihn nach langer Zeit wieder, so finden sich aber neuerdings Spuren Säuren in ihm.

<sup>1</sup> B. 24. 1003. — <sup>2</sup> B. 25. 1981. — <sup>3</sup> B. 25. 1159. — <sup>4</sup> B. 25. 552.

<sup>5</sup> Ann. 127. 26. — <sup>6</sup> Ann. 127. 26. — <sup>7</sup> B. 13. 704. — <sup>8</sup> B. 19. 373.

<sup>9</sup> B. 24. 1491.

Absoluten Äther stellt man aus dem käuflichen Produkt seit langem so dar, daß man letzteres, nachdem man aus ihm, wenn es nötig sein sollte, durch Waschen mit Wasser den Alkohol entfernt hat, mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd entwässert und nach dieser Behandlung noch einige Zeit mit zu Scheiben zerschnittenem Natrium am Rückflusskühler kocht. Nach SQUIBBS<sup>1</sup> wird Äther auch allein schon durch wochenlanges Stehen mit Chlorcalcium wasserfrei.

Die altgewohnte Verwendung des Natriums für diesen Zweck, selbst wenn es in sehr dünne Scheiben zerschnitten ist, wobei doch immer nur deren Oberflächen zur Geltung kommen, weil sie sich mit einer weißen Schicht überziehen, die die Ausnutzung der unterliegenden Teile unmöglich macht, wird weit übertroffen durch Benutzung der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium. Sie ist uns schon bei den neueren Thermometern für hohe Temperaturen begegnet. Verfasser<sup>2</sup> hatte sich gelegentlich einer anderen Arbeit viel mit dem Gegenstande zu beschäftigen, und ist dabei zu folgender Trockenmethode gekommen.

Drückt man etwa 2 Teile Kalium und 1 Teil Natrium in einem Porzellanschälchen unter erwärmtem Petroleum zusammen, so erhält man schon die flüssige Legierung. Natrium und Kalium<sup>3</sup> vereinigen sich nämlich leicht zu Legierungen, welche bei 0,33 bis zu 10 T. Kalium auf 1 Teil Natrium noch bei 0° flüssig, bei zuviel Natrium spröde und krystallinisch sind. Die durch Erhitzen von 10 T. Natrium und 16 T. Kalium unter Steinöl erhaltene Legierung ist quecksilberähnlich, und wird bei 8° breiartig. In allen diesen Legierungen oxydiert sich vorzugsweise das Kalium. Gießt man die Legierung in den mit Chlorcalcium vorgetrockneten Äther, und bringt ihn am Rückflusskühler zum Sieden, so schwimmt sie, im Gegensatz zum untersinkenden Natriummetall, als Metallkugel auf ihm, und bleibt völlig blank, indem sich die entstehenden Kalium- bzw. Natriumverbindungen an den Wänden absetzen. So genügt denn im Gegensatz zum großen Bedarf an Natriumscheiben ganz wenig dieser Legierung zu seiner völligen Trocknung, indem sie sich im Äther aufzehrt.

Einen etwaigen Wassergehalt im für trocken gehaltenen Äther, der über die letzten Spuren hinausgeht, erkennt man an der Trübung, die eintritt, wenn man ihn mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff mischt, einen Alkoholgehalt daran, daß er sich beim Schütteln mit Anilinviolett färbt, was von Alkohol freier Äther nicht thut.

NEF<sup>4</sup> nimmt an, daß mit Natrium getrockneter Äther niemals ganz wasserfrei wird, weil, wenn man nach der Destillation frische Natriumscheiben in ihn giebt, er ja stets wieder etwas Gas entwickelt. Vielleicht zeigt über Phosphorpentoxyd mit allen Kautelen destillierter Äther diese Eigenschaft nicht, doch ist darüber nichts bekannt. Immerhin sollte man deshalb, wenn es sich darum handelt festzustellen, ob Natrium überhaupt auf eine gelöste Verbindung einwirkt oder nicht, statt des Äthers lieber als Lösungsmittel trocknes Benzol oder Petroläther wählen. Bei ihnen ist man davor gesichert, daß selbst eine noch so geringe Gasentwicklung vom Lösungsmittel statt von der gelösten Substanz verursacht wird.

<sup>1</sup> B. 18. R. 177. — <sup>2</sup> Ann. 284. 222.

<sup>3</sup> GMELIN-KRAUT, *Handb. d. Chem.* Heidelbg. 1886. S. 225. — <sup>4</sup> Ann. 287. 332.

Ätherische Lösungen, aus denen man krystallographisch bestimmbare Krystalle gewinnen will, thut man gut, wenn man nicht von vornherein wasserfreien Äther angewandt hat, vor dem Verdunstenlassen mit Chlorcalcium zu trocknen. Sonst haftet an den herausgenommenen Krystallen, wenn der ihnen noch anhaftende Rest des Äthers selbst im Exsiccator verdunstet, nach dessen Verdunsten das in jenem gelöst gewesene Wasser, das ihre spiegelnden Flächen blind, also zu Messungen untauglich zu machen pflegt.

Weiter sei erwähnt, daß Äther manche Körper aus Wasser auszukrystallisieren veranlaßt, wenn man ihre Lösung mit ihm überschichtet. So erhält man die Glykocholsäure aus der Rindergalle der Tübinger Gegend<sup>1</sup> — die anderer Gegenden ist zu arm an ihr,<sup>2</sup> eine jener seltenen Erscheinungen, wo sich das Futter von so großer physiologischer Bedeutung erweist, — nach mehrtägigem Warten mühelos in Krystallen, wenn man diese Galle in einem Cylinder mit etwas Äther übergießt und auf je 20 ccm derselben 1 ccm konzentrierter reiner Salzsäure hinzugiebt. Ihre Darstellung aus Galle, welche anderen Gegenden entstammt, ist dagegen eine höchst umständliche Arbeit.<sup>3</sup>

Äther scheidet sich, wenn auch nicht grade häufig als Krystalläther mit aus. So erhielten FISCHER und ZIEGLER<sup>4</sup> Krystalle des Pseudoleukankilins, welche Krystalläther enthielten, und FISCHER und HEPP<sup>5</sup> beobachteten, daß das Magdalarot beim Umkrystallisieren aus absolutem Äther in Krystallen anschießt, die nach dem Trocknen im Vakuum Zahlen geben, die auf die Formel  $C_{30}H_{20}N_4 + 1\frac{1}{2}$  Mol. Äther passen. Dieser Äther entweicht beim Erhitzen im Xylolbade, worauf der Rückstand der Formel  $C_{30}H_{20}N_4$  entspricht.

Es mag noch darauf hingewiesen sein, daß bei der Destillation von Äther an und für sich schon Explosionen vorgekommen sind, und daß diese zumeist einem abnorm hohen Gehalt desselben an Wasserstoffsuperoxyd oder gar Äthylhyperoxyd<sup>6</sup> zugeschrieben werden. Solche Explosionen sind aber auch beim Verdunsten der letzten Reste von Äther in einer offenen Schale bei etwa 60°, die das mit seiner Hilfe Extrahierte enthielten, beobachtet worden. Sehr ausführliches hierüber hat SCHÄR<sup>7</sup> mitgeteilt. Eine Vorprüfung zur Entscheidung der Frage, ob Äther zu Explosionen Veranlassung geben kann oder nicht, ist nicht bekannt.

### Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol.

Das außer Wasser am meisten angewendete Krystallisationsmittel ist der Äthylalkohol, wozu seine bequeme Zugänglichkeit und sein billiger Preis wohl von immerher beigetragen haben.

Da aber der Methylalkohol im großen Ganzen auf der Mittelstufe zwischen dem Wasser und dem Äthylalkohol steht, ist gerade er in vieler Beziehung weit brauchbarer als letzterer. Hierüber hat LOBRY DE BRUYN<sup>8</sup>

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 2. 25. 97. — <sup>2</sup> *M. Ch.* 3. 335. — <sup>3</sup> *Ann.* 65. 7. — <sup>4</sup> *B.* 13. 673.

<sup>5</sup> *Ann.* 286. 235. — <sup>6</sup> *B.* 25. R. 745. — <sup>7</sup> *Ar.* 1887. 623, siehe auch *B.* 28. 2858.

<sup>8</sup> *Z. P.* 10. 782 und *B.* 26. 268.

Ausführliches mitgeteilt, wovon alles Wichtige zu kennen in vielen Fällen sich nützlich erweisen wird.

Methylalkohol löst gasförmiges Ammoniak in höherem Grade als Äthylalkohol. Eine gesättigte Lösung des ersteren enthält bei 0° 29,3%, bei 17° 20,8%, während letzterer nur 19,7 bzw. 12,6% aufnimmt.

Methylalkohol löst 4,9% Cyankalium, 16,5% Jodkalium, 44,2% Cyanquecksilber; absoluter Äthylalkohol 0,875% Cyankalium, 1,75% Jodkalium und 10,1% Cyanquecksilber.

Das Weitere hierüber finden wir hernach im Abschnitt „Lösungs- und Verdünnungsmittel“. Hier haben wir dieses Wenige angeführt, um schon an dieser Stelle in Kürze auf den Wert des Methylalkohols nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch für Krystallisationszwecke hinzuweisen.

Da der Handelsalkohol nur 96%ig ist, kommt man häufig in die Lage, sich absoluten Alkohol selbst herstellen zu müssen. Zu seiner Herstellung finden folgende Methoden Verwendung:

1. Man läßt den Alkohol etwa 2 Tage<sup>1</sup> mit viel Ätzkalk<sup>2</sup> in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats<sup>3</sup> so sehr von Wasser befreit, daß Kaliumpermanganat ihn nicht mehr rot, sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkalk, dessen Stücke den Spiegel des Alkohols überragen müssen, auf dem Wasserbade, während  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden; alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den nunmehr absoluten Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydratbildung zu Pulver und die damit plötzlich frei werdende Wärme pflegt ein solches Aufkochen des Alkohols zu veranlassen, daß er teilweise aus dem Kühler geschleudert wird, wenn das Gefäß zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5% Wasser, so muß man ihn zwei- oder mehrmals derselben Behandlung unterwerfen.<sup>4</sup> Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kalk, weil sonst das Gefäß durch dessen rasche Hydratisierung auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des absoluten Alkohols der Ätzbaryt.<sup>5</sup> Sobald nämlich die überstehende Flüssigkeit gelb geworden, hat der Alkohol die letzten Anteile Wasser verloren. Man muß Ätzbaryt durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei allmählich gesteigerter Hitze darstellen, da Barythydrat selbst bei heftigem Glühen nichts von seinem Wasser verliert, und auch Bariumkarbonat sehr schwer durch Hitze spaltbar ist.

<sup>1</sup> Z. Ch. 1865. 260. — <sup>2</sup> Soubeiran Ann. 30. 356.

<sup>3</sup> Das Fortlassen der ersten Anteile ist an und für sich verständlich; auch muß es erfolgen, weil, wie SOUBEIRAN (Ann. 30. 360) bereits gezeigt hat, selbst aus fast absolutem Alkohol zuerst ein wasserreicheres Produkt überdestilliert, und auf die letzten Anteile muß man verzichten, weil, wie MENDELEJEFF nachgewiesen hat (Z. Ch. 1865. 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol schließlich wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.

<sup>4</sup> Ann. 160. 249. — <sup>5</sup> J. B. 1862. 392.

Setzt man dem zu entwässernden Alkohol außer dem meist verwendeten Kalk nach einigem Stehen noch eine kleine Menge Ätzbaryt zu, so kann man an der eintretenden Gelbfärbung schon beim weiteren Stehen in der Kälte erkennen, daß der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols eingetreten ist.

Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zum Entwässern, weil die Destillate sich nach MENDELEJEFF<sup>1</sup> als natrium- und quecksilberhaltig erweisen.

Die Menge Kalk, welche zur Entwässerung von Alkohol in die Glas- oder Eisenblechgefäße gegeben werden muß, ist nach dem Abdestillieren des absolut gewordenen, infolge ihres Zerfalls erfahrungsgemäß so schwer aus diesen wieder zu entfernen, daß der größte Teil von ihnen hierbei zerbricht. Verfasser vermeidet diesen Übelstand im Anschluß an die Untersuchungen von SQUIBBS<sup>2</sup> folgender Weise. Aus diesen geht hervor, daß sich Alkohol nach keiner Methode im Laboratorium so vollständig entwässern läßt, wie es im großen erreicht wird, wo er langsam durch gebrannten Kalk in der Kälte filtriert. Ein so hergestellter Alkohol hat nach SQUIBBS ein geringeres spezifisches Gewicht, als jemals nach einer anderen Methode erreicht werden konnte.

Ein cylindrisches, mehr hohes als weites Gefäß von 20 l Inhalt, das unten mit einem Hahn versehen ist, enthält einen siebartig durchlöchernten Einsatz von fast gleicher Höhe wie der Cylinder. In der Mitte des Einsatzes ist noch ein Rohr fast von der Höhe des Apparats befestigt. Nachdem er mit Ätzkalk gefüllt, wird auf diesen so viel Alkohol, als Platz hat, gegossen, den man nach 3–14 Tagen durch den unteren Hahn als absolut abzapft. Derselbe Kalk kann zu 3–4 Operationen dienen, indem er einmal von ihm, der etwas zusammensinkt, nachgefüllt wird. Den feinen Kalkschlamm, der den Hahn verstopft, löst man mittels eines durch das Mittelrohr geführten Drahtes hinunter, wenn man dem Apparat absoluten Alkohol entnehmen will. Der ganze Apparat wird an der Wand aufgehängt. Am besten hält man ihn stets mit Kalk und Alkohol gefüllt; die Entleerung des verbrauchten Kalkes wird durch Herausheben des Einsatzes, der zu dem Zwecke mit einem Handgriff versehen ist, bewirkt. Der Apparat bewährt sich nunmehr seit 12 Jahren, und hat bisher auch keine Reparatur erfordert.



Fig. 71. Apparat zur Herstellung von absolutem Alkohol.

Alkohol löst außerordentlich wenig Kalk. SMITH<sup>3</sup> giebt an, daß 50 ccm von Kalkbodensatz abgeheberter Alkohol nach dem Filtrieren weniger als 1,0005 g Rückstand lassen, so daß Filtrieren des auf obige Art dargestellten Alkohols zu seiner Reinigung für viele Zwecke, z. B. zum Einlegen von Präparaten für medizinische Zwecke genügen wird. Destilliert man ihn, so zeigt er über 99,9%.

Vor einigen Jahren haben nun WISLICENUS und KAUFMANN<sup>4</sup> im Alu-

<sup>1</sup> Z. Ch. 1865. 260. — <sup>2</sup> Z. A. 1887. 94. — <sup>3</sup> Ar. 1876. 356. — <sup>4</sup> B. 28. 1925.

miniumamalgam ein neues Mittel zur völligen Entwässerung des Alkohols aufgefunden. Das Aluminiumamalgam ist von ihnen als ein Reduktionsmittel mit ganz besonderen Eigenschaften erkannt worden, worüber wir Ausführliches im Abschnitt „Reduzieren“ finden. Bei dieser Gelegenheit entdeckten sie auch seine Brauchbarkeit für diesen Zweck.

Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und erfolgt nach ihnen so: Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall läßt man nun eine etwa  $\frac{1}{2}$ prozentige Sublimatlösung ca. 1—2 Minuten lang einwirken. Diese gesamten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt, wenn nötig die präparierte Masse unter leicht siedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaktion bewirken, daß der Petroläther ins Sieden gerät.

Mit Alkohol reagiert das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche, auf diesem Wege „aktivierte“ Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren in Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol giebt noch reichliche Wasserstoffentwicklung mit ihm. Infolgedessen ist amalgamiertes Aluminium ein ebenso elegantes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium es für Äther ist.

Im Anschluß daran mag bemerkt werden, daß selbst derartig getrockneter und hernach destillierter Alkohol, auch wenn er frei von Wasser, deswegen doch nicht absolut rein ist. Denn mit ihm hergestellte alkoholische Kalilauge färbt sich allmählich braun, während gut gereinigter Alkohol diese Eigenschaft nicht zeigt. Nach WALLER<sup>1</sup> kommt man zu diesem folgender Art: Man schüttelt den zu reinigenden absoluten Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er eine deutliche Färbung annimmt, und läßt einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und braunes Manganoxyd abgeschieden hat. Hierauf wird ein wenig gefälltes Calciumkarbonat zugegeben, und er aus einem mit einem Kolonnenapparat versehenen Kolben so destilliert, daß etwa 50 ccm in 20 Minuten übergehen. Von dem Destillat kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und läßt sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol zum Gebrauche aufgefangen, wobei man indes nicht bis zur völligen Trockne destilliert.

Der so gereinigte Alkohol ist völlig neutral und als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder Silbernitrat sehr geeignet. Die Lösungen bleiben selbst nach dem Kochen oder unbegrenzt langem Stehen so farblos wie destilliertes Wasser, wie des Verfassers Versuche bestätigen.

Nebenbei sei bemerkt, daß nach VINCENT und DELACHANEL<sup>2</sup> der oben erwähnte Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet ist. Allylalkohol giebt damit die Verbindung  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{BaO}$ . HÜBNER und LELLMANN verfahren deshalb so,

<sup>1</sup> Ch. Z. 1890. 23. — <sup>2</sup> Cr. 90. 1360.



dafs sie diesen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit Chlorcalcium trockneten(?).

Schon RAMUNDUS LULLUS hat übrigens Alkohol mit Pottasche zu entwässern gesucht, ein Mittel, das aber für Alkohole zu schwach ist. So hat TORNÖE<sup>1</sup> gezeigt, dafs wässriger Allylalkohol, der so lange mit geglühter Pottasche in Berührung gewesen ist, bis ihm diese kein Wasser mehr entzieht, doch noch verhältnismässig viel von ihm enthält.

Das Arbeiten mit Äthylalkohol wird sich im allgemeinen ganz wie mit Wasser oder sonst einem Lösungsmittel gestalten. Man wird ihn auch mit Wasser gemischt verwenden, oder so verfahren, dafs man die betreffende Substanz in 96% Alkohol löst, eventuell filtriert, und dann zum Filtrat so viel fast siedendes Wasser setzt, bis sich eine Trübung zeigt, worauf man im Wasserbade, in welchem man die alkoholische Lösung erwärmte, erkalten läfst. Man thut nämlich stets gut, alkoholische Lösungen statt auf freiem Feuer im Wasserbade zu erwärmen. Auf dem Wasserbade dauert es wohl bedeutend länger, bis der Alkohol überhaupt ins Sieden gerät, aber über freiem Feuer riskiert man das Aufbrennen und den Verlust der Substanz.

Einzelne Körper sind in heifsem und selbst verdünntem kalten Alkohol ziemlich gleich löslich, im Wasser aber unlöslich. Man kann sie dann oft so krystallisiert gewinnen, dafs man die stark mit Wasser versetzte alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bis sie sich hier aus Mangel an Alkohol zu trüben beginnt, worauf man beim Erkalten Krystalle erhält. Manchmal darf nur Alkohol von ganz bestimmter Stärke angewandt werden. So krystallisiert nach KILIANI<sup>2</sup> das Digitonin mit grösster Leichtigkeit aus 85prozentigem Alkohol, während es sich aus stärkerem nur amorph, aus schwächerem weniger vollständig und ebenfalls zumeist amorph abscheidet.

Sogar noch vorsichtiger scheint man nach HERZFELD<sup>3</sup> bei der Krystallisation der Maltose verfahren zu müssen. Sie geht nämlich weit leichter von statten, wenn man die Lösung in heifsem 80—85%igem Alkohol einige Zeit in der Kälte im verschlossenem Gefäfs stehen und dann erst den Alkohol verdunsten läfst. Es mag das daran liegen, dafs die Maltose beim Erhitzen in eine zerfliefsliche Hydratform übergeht, welche sich erst bei längerem Stehen in der Kälte wieder in ihr Anhydrid verwandelt.

Beim choleinsauren Barium liegt, wie MYLIUS<sup>4</sup> gefunden, der merkwürdige Fall vor, dafs es in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol aber mit grösster Leichtigkeit löst.

Manche organisch sauren Natriumsalze sind nur so krystallisiert zu erhalten, dafs man sie in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther fällt, worauf der Niederschlag im Laufe mehrerer Tage krystallinisch wird. Auf diese Art kommt man z. B., wie PLATNER<sup>5</sup> zuerst gefunden, zur sogenannten krystallisierten Galle, bekanntlich ein Gemisch von tauro- und glycocholsaurem Natrium.

Auch mit Hilfe eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther kann man viele Körper, die sich gern amorph ausscheiden, krystallisiert erhalten, eine Methode, die weniger in Benutzung ist, als sie es verdient. PARTHEIL<sup>6</sup> z. B. stellte das bromwasserstoffsäure Cytisin aus der konzentrierten wässrigen Lösung der Base durch Neutralisieren mit 25 prozentiger

<sup>1</sup> B. 24. 2671. — <sup>2</sup> B. 24. 339 u. *Ar.* 1893. 461. — <sup>3</sup> B. 12. 2120.

<sup>4</sup> B. 20. 1970. — <sup>5</sup> *J. pr. Ch.* 11. 129. — <sup>6</sup> B. 24. 636.



Bromwasserstoffsäure dar, und erhielt es aus dieser Flüssigkeit in Krystallen durch Zugabe von absolutem Alkohol und Übersichten mit Äther. Fügt man nach BAYER<sup>1</sup> zu einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure Wasser bis zur bleibenden Trübung und gießt noch etwas Äther darauf, so krystallisiert sie in Drusen aus.

Es kommt auch vor, daß angesäuerter Alkohol dem neutralen vorzuziehen ist. Man bedient sich für diesen Zweck einiger Tropfen Eisessig u. s. w. So galt das Koffeinsulfat für eine schwer darstellbare Verbindung, bis BIEDERMANN<sup>2</sup> fand, daß die Gewinnung dieses Salzes in krystallisierter Form mit überraschender Leichtigkeit gelingt, wenn man das Alkaloid in etwa der zehnfachen Menge heißen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, auflöst und hernach die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen läßt.

Ebenso findet ammoniakhaltiger Alkohol Verwendung, so ist er nach HOFMEISTER<sup>3</sup> das beste Mittel zum Umkrystallisieren vieler Amidosäuren wie das Leucins (Amidocaprinsäure) Tyrosins (Amidohydroparacumarsäure). Doch wird man bei starken Amidosäuren leicht Ammoniumsalze erhalten können.

Nach NENCKI<sup>4</sup> kann das Parahämoglobin nur so in Krystallen erhalten werden, daß man es mit absolutem Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, in einer verschlossenen Flasche schüttelt und dann die Lösung in eine flache Schale filtriert, so daß Alkohol und Ammoniak sich rasch verflüchtigen können. Es setzt sich dann am Boden ein Teil des Parahämoglobins als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, während der Rest durch Berührung mit Luft zu Eiweiß und Hämatin oxydiert wird.

Selten esterifizieren sich organische Säuren bereits teilweise beim Kochen mit Alkohol. Als Gewinnungsmethode für Ester kommt das nicht viel in Betracht, nur stößt man manchmal auf diese Erscheinung beim Umkrystallisieren von Säuren aus ihm. So verschwinden z. B. scheinbar sehr große Quantitäten Cholalsäure in den alkoholischen Mutterlaugen, die man reichlich bei ihrem Umkrystallisieren erhält. Sie gehen eben in den nicht mehr auskrystallisierenden Äthylester über, wie Verfasser<sup>5</sup> gezeigt hat. Trifft man auf Säuren mit derartigen Eigenschaften, so verwendet man zum Umkrystallisieren Aceton, Benzol u. s. w., womit dieser Übelstand fortfällt. Es giebt namentlich zu großen Irrtümern bei Elementaranalysen Veranlassung, wenn der Ester hernach mit der Säure zusammen auskrystallisiert, wodurch deren Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden werden muß, was wieder zur Berechnung falscher Formeln für die analysierten Säuren führt, wie es z. B. bei der Dehydrocholsäure<sup>6</sup> vorgekommen ist. Die Beimischung von etwas Ester zur Säure nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erkennt man daran, daß das Wiederauskrystallisierte, obgleich es eine reine Säure sein soll, sich nicht mehr vollständig in Natriumkarbonatlösung löst.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, daß Krystalle nicht nur Krystallwasser, sondern auch Krystallalkohol einschließen können. Im Laufe der Zeit hat man dann weiter gefunden, daß so ziemlich jedes Krystallisationsmittel mit in die sich aus ihm ausscheidenden Krystalle in molekularer Menge eintreten

<sup>1</sup> Z. 3. 303. — <sup>2</sup> Ar. 1883. 181. — <sup>3</sup> Ann. 189. 16. — <sup>4</sup> A. Pth. 20. 338.

<sup>5</sup> Z. 16. 497. — <sup>6</sup> B. 25. 805 und B. 14. 72.

n. Beim Äther haben wir bereits solche Fälle kennen gelernt, die sich bei weiter zu besprechenden Krystallisationsmitteln sehr häufen werden. So ist das heute auffällig erscheint, so groß war das Aufsehen bei den Zeitossen GRAHAMS, die die Beobachtung zum Teil sogar anfangs für falsch hielten. Es kommen aber nicht nur Krystalle mit Krystallalkohol vor, z. B. die Cholalsäure  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ , sondern HESSE hat in einem benalkaloid des Chinins, dem Conchairamin<sup>1</sup>  $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$ , einen Körper aufgefunden, welcher ein Molekül Krystallalkohol und ein Molekül Krystallwasser gleichzeitig einschließt. LIEBERMANN und CYBULSKI<sup>2</sup> haben andererseits, daß Hygrinsäure auch aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, ein Molekül Krystallwasser behält, ja letzteres leicht aus der Luft wieder aufnimmt.

Nach WYROBOW<sup>3</sup> krystallisiert das bromwasserstoffsäure Cinchonidin aus absolutem Alkohol in der Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HBr + \frac{1}{3}H_2O + \frac{1}{6}C_2H_6O$  aus, kommen also in diesen aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystallen auf je 12 Moleküle Salz 4 Moleküle Wasser und 3 Moleküle Äthylalkohol. Aber vielleicht läßt sich das auch ganz auf Alkohol berechnen, da nach  $\frac{1}{3}$  Molekül  $H_2O$  gleich 6 ziemlich genau gleich  $\frac{1}{8}$  Molekül  $C_2H_6O$  (6) ist.

Methylalkohol kann natürlich ebenfalls zum Umkrystallisieren vieler Substanzen dienen. ERDMANN<sup>4</sup> benutzte zum Umkrystallisieren von Nitro- $\alpha$ -dichlornaphtalin ein Gemisch von Methylalkohol und Glycerin, nachdem ihm dessen Trennung von seinen Isomeren aus anderen Lösungsmitteln nicht gelingen wollte.

Auch Methylalkohol tritt wie Äthylalkohol in Krystalle ein, und so erhielt WYROBOW Krystalle von bromwasserstoffsäurem Cinchonidin  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HBr + CH_3.OH$ , welche 1 Molekül Methylalkohol einschlossen. Auch das salzsaure Salz<sup>5</sup> des Narceins krystallisiert mit einem Molekül Methylalkohol  $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot HCl + CH_3.OH$ .

Auch Allylalkohol verhält sich dementsprechend, so krystallisiert Cholalsäure<sup>6</sup>  $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$  mit einem Molekül von ihm.

Amylalkohol (s. auch S. 12) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für fast kaum krystallisiert zu erhaltende Verbindungen. So löste NIEMENWASKY<sup>7</sup> das in allem schwer lösliche m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in ihm, und es fiel beim Erkalten in Nadeln wieder aus.

Nach NENCKI<sup>8</sup> krystallisiert das aus den roten Blutkörperchen dargestellte salzsaure Hämin mit einem Molekül Krystall-Amylalkohol  $(C_{32}H_{31}ClN_4O_3) + C_5H_{12}O$ , während die Krystalle nach KÜSTER<sup>9</sup> nur halb so viel Amylalkohol einschließen.

### Benzol. Chloroform. Eisessig.

Wie LIEBERMANN und SEYEWETZ<sup>10</sup> gezeigt haben, enthält das Handelsbenzol (Siedepunkt 80—82°) etwa 0,2 bis 0,3% Schwefelkohlenstoff, welcher in Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreaktionen

<sup>1</sup> Ann. 225. 247. — <sup>2</sup> B. 28. 581. — <sup>3</sup> Ann. Ch. Ph. (7) 1. 45. — <sup>4</sup> Ann. 275. 258.

<sup>5</sup> D. R.-P. 71797. — <sup>6</sup> B. 19. 373. — <sup>7</sup> J. pr. Ch. 148. 22. — <sup>8</sup> A. Pth. 20. 328.

<sup>9</sup> B. 27. 573. — <sup>10</sup> B. 24. 788.

bedingen kann. Man entfernt ihn wohl am besten durch Abdestillieren des mit gesättigter alkoholischer Kalilauge gut durchgeschüttelten Benzols, welche jenen in das nicht flüchtige xanthogensaure Kalium überführt.

Nach HALLER und MICHEL<sup>1</sup> soll man das Benzol zur Entfernung des Thiophens mit 0,5—1% Aluminiumchlorid erhitzen, es dann mit Soda waschen und destillieren. So gereinigtes Benzol giebt nicht die sogenannte Isatinreaktion, auch tritt beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Schwärzung ein.

Das Benzol vermag als Krystallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,<sup>2</sup> daß Thiop-tolylharnstoff seine 3 Moleküle Krystallbenzol noch nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° nicht ganz verloren hatte. LIEBERMANN und LIMPACH<sup>3</sup> hatten  $\psi$ -Tropin aus Benzol umkrystallisiert und suchten durch Erwärmen auf 70° einen etwaigen Krystallbenzolgehalt zu ermitteln. Da aber das Gewicht infolge fortgesetzter Verflüchtigung von  $\psi$ -Tropin überhaupt nicht konstant wurde, überzeugten sie sich schliesslich von der Abwesenheit des Krystallbenzols durch eine an frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung. KISHNER<sup>4</sup> teilt mit, daß Triphenylmethan Benzol derartig bindet, dass es dieses aus einer erwärmten Lösung, die etwas Benzol enthält, beim Ausrystallisieren völlig fortnimmt, was er dann weiter dazu benutzte, um aus Hexahydrobenzol die letzten Anteile Benzol zu entfernen.

Die große Ähnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen veranlaßte LIEBERMANN<sup>5</sup> Triphenylmethan  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und ähnliche Körper auch aus letzterem umzukrystallisieren. Die Triphenylmethankrystalle  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  schlossen dann ein Molekül von ihm als Krystallthiophen ein. Sie verwittern bald an der Luft.

Vom Chloroform wäre zu erwähnen, daß das Handelschloroform öfters etwas Alkohol enthält. Um es von ihm zu befreien, schüttelt man es entweder mit Wasser, oder läßt es längere Zeit mit Chlorcalcium stehen, das dann den Alkohol bindet und zugleich entwässernd wirkt.

Krystallchloroform gehört zu den nicht seltenen Erscheinungen. Aber Chloroform ist wohl bis jetzt die einzige Flüssigkeit, die man, in Form von Krystallchloroform in den chemisch reinen Zustand übergeführt hat, welches Verfahren selbst technisch verwertbar ist. Die von ANSCHÜTZ<sup>6</sup> herrührende Methode beruht darauf, daß das Salicylid mit dem Chloroform als  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O} + 2\text{CHCl}_3$  auskrystallisiert. Da nun keine der Verunreinigungen des Chloroforms in die Krystalle, die 33,24 Proz. Chloroform enthalten, mit übergeht, ist es, wenn man es hernach aus ihnen abdestilliert, sogleich chemisch rein.

Dieser Weg mag auch zur absoluten Reinigung anderer nur flüssig zu erhaltender Verbindungen dienen können; eine Methode, die vielleicht eine große Zukunft hat. Selbst der gewöhnlicher Äther ist noch nie in einem so reinen Zustande erhalten worden, wie es auf diesem Wege möglich sein muß. Namentlich für die Bestimmung der physikalischen Konstanten könnte sich wohl solcher Äther wertvoll erweisen.

Von weiteren Krystallchloroform enthaltenden Verbindungen seien folgende angeführt:

Das Triazin des Benzols<sup>7</sup> von der Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_6$  krystallisiert

<sup>1</sup> B. Par. 3. 15. 390. — <sup>2</sup> B. 20. 669. — <sup>3</sup> B. 25. 927. — <sup>4</sup> B. 24. R. 559.

<sup>5</sup> B. 26. 853. — <sup>6</sup> Ann. 273. 77. und D. R.-P. 70614. — <sup>7</sup> B. 20. 325.

einem Molekül, das Colchicin<sup>1</sup> mit 2 Mol. und das Leukoditoluylenoxalin<sup>2</sup> mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung bei 140° völlig entweicht. SCHMIDT<sup>3</sup> fand es im Berberinchloroform  $\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{CHCl}_3$  so fest gebunden, daß er zweifelt, ob in diesem Körper eine durch einfache Addition entstandene, die Komponenten noch als solche haltende, Molekularverbindung vorliegt. Wie er später<sup>4</sup> fand, vermag denn doch wirklich diese Verbindung, wenn man sie in heißem Chloroform kocht, noch ein weiteres Molekül Chloroform als normales Krystallchloroform  $\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{CHCl}_3 + \text{CHCl}_3$  aufzunehmen.

Merkwürdig ist, daß nach OUDEMANS<sup>5</sup> im Gegensatz zu fast allen sonstigen Erfahrungen Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jedem von ihnen allein.

Läßt sich der Gehalt an Krystallchloroform nicht durch den Gewichtsverlust bestimmen, den die Krystalle beim Erwärmen auf genügend hohe Temperatur erleiden, weil sich die Substanz bei selbst dieser schon zersetzt, und so ein konstantes Gewicht des Rückstandes nicht zu erreichen ist, so wird man wie SCHMIEDEBERG<sup>6</sup> verfahren. Er kam so zu seinem Ziele, daß er das Krystallchloroform von Colchicinkrystallen mit einem Dampfstrom aus der Base aus- und in eine Röhre über glühenden chlorfreien Ätzkalk trieb, worauf er danach in diesem den Chlorgehalt bestimmte.

Hat man Körper aus Eisessig oder Essigsäure umkrystallisiert, so befreit man die Krystalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungsmittels, indem man sie in einem Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet, oder im Vakuum neben Natronkalk<sup>7</sup> stehen läßt; aber es genügt auch, den Eisessig im nichtevakuierten Exsiccator neben Kalihydrat<sup>8</sup> verdunsten zu lassen. Krystallessigsäure fand LATSCHINOFF<sup>9</sup> bei der Choleinsäure  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Auch Häminkrystalle sollen sie einschließen können.<sup>10</sup>

### Naphtalin. Nitrobenzol. Petroläther.

Das Naphtalin hat WITT zum Umkrystallisieren des sonst nicht krystallisiert zu erhaltenden  $\alpha\beta$ -Naphtazins benutzt. Er löste dieses im flüssigen Kohlenwasserstoff und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol aus, worauf das Azin krystallisiert zurückblieb. Auch in einem Patent<sup>11</sup> wird speziell mitgeteilt, daß das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nitroalizarinblau sich aus Naphtalin umkrystallisieren läßt.

Nitrobenzol diente GABRIEL<sup>12</sup> als Krystallisationsmittel für Nitroäthylthiohydralid, das aus diesem in derben Nadeln anschießt, und GRÄBE und KLIPS<sup>13</sup> krystallisierten aus ihm, für sich allein oder gemischt mit Eisessig, einen Teil der Farbstoffe um, die bei der fortschreitenden Hydroxylierung

Alizarins, wenn dieses mit Schwefelsäure erhitzt wird (siehe im Abschnitt „Oxydation“), erhalten werden.

<sup>1</sup> M. Ch. 7. 571. — <sup>2</sup> B. 19. 776. — <sup>3</sup> Ar. 1887. 147. — <sup>4</sup> Ar. 1890. 625.

<sup>5</sup> Ann. 166. 74. — <sup>6</sup> Dissert. Dorpat 1866. S. 19. — <sup>7</sup> Ann. 228. 303.

<sup>8</sup> B. 14. 1867. — <sup>9</sup> B. 20. 1046. — <sup>10</sup> A. Pth. 20. 328. — <sup>11</sup> D. R.-P. 59190.

<sup>12</sup> B. 19. 837. — <sup>13</sup> B. 24. 2298.

Als Petroläther wird man am besten diejenigen Fraktionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.<sup>1</sup> WISLICENUS<sup>2</sup> nennt die nach oft wiederholtem Rektifizieren zwischen 33° und 39° vollkommen übergehenden Anteile des Petroläthers Petrolpentane, die zwischen 60° und 69° erhaltenen Petrolhexane.

Auch im Petroläther enthaltene Verunreinigungen können für Krystallisationen sehr schädlich sein, wie die Mitteilungen von NÖLTING und SCHWARZ<sup>3</sup> ergeben, welche rohes Trichinylmethan in möglichst wenig Benzol lösten und die Lösung mit unter 100° siedendem Ligroin versetzten. Sie mußten aber ein Ligroin anwenden, das sie durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destillieren gereinigt hatten, da sie mit dem käuflichen Produkt nur Schmierer erhielten. Sobald der durch den Petroläther, den sie portionsweise zusetzten, hervorgerufene Niederschlag nicht mehr harzig erschien, filtrierten sie, setzten noch ein wenig weiteres Ligroin hinzu und ließen im Vakuum neben Paraffin und Schwefelsäure krystallisieren.

Petroläther von verschiedenen Siedepunkten haben aber ein recht verschiedenes Lösungsvermögen, so teilen TIEMANN und KRÜGER<sup>4</sup> mit, daß Dimethylhomophtalimid nur aus Petroläther vom Siedepunkte 60—80° umkrystallisiert werden kann, während es im niedriger siedenden Ligroin unlöslich ist. Wahrscheinlich wird die lösende Kraft des Petroläthers ganz allgemein mit zunehmendem Siedepunkte steigen. Löst doch auch Toluol fast alles besser als Benzol, und in der Beziehung werden wohl die Homologieverhältnisse bei aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von gleichem Einflusse sein.

Phenol, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, und gewiß viel zu wenig für Krystallisationszwecke verwendet wird, hat z. B. WITT<sup>5</sup> in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, krystallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Ausscheidung von in Nadeln krystallisierendem Eurhodol. Wir treffen hier zum ersten Male auf die Verwendung einer organischen Base an Stelle von Ammoniak, Kali oder Natron, deren Anwendung noch gegenwärtig in solchen Fällen fast die allein übliche ist. Ausführliches über den Vorteil, den die Benutzung solcher organischen Basen haben kann, finden wir später im Abschnitt „Darstellung von Salzen“.

Phenol vermag sich als Krystallphenol mit auszuscheiden, dies ist z. B. beim Harnstoff<sup>6</sup> und bei der Cholalsäure<sup>7</sup> beobachtet. Beim Nitrosodimethylanilin<sup>8</sup> kommt auf 2 Mol. der Nitrosoverbindung 1 Mol. Krystallphenol, welches beim längeren Erhitzen auf 70° bereits völlig entweicht, und Hexamethylenamin<sup>9</sup> krystallisiert mit 3 Mol. Phenol  $C_6H_{12}N_4 + 3C_6H_5.OH$ .

Das den Krystallen nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

<sup>1</sup> B. 23. 142. — <sup>2</sup> Ann. 272. 19. — <sup>3</sup> B. 24. 1606. — <sup>4</sup> B. 26. 2687.

<sup>5</sup> B. 19. 2791. — <sup>6</sup> Ar. 1886. 625. — <sup>7</sup> B. 20. 3278. — <sup>8</sup> B. 8. 618.

<sup>9</sup> Ann. 272. 280.



## Pyridin. Schwefelkohlenstoff. Toluol.

Pyridin ist nach BÖTTIGER<sup>1</sup> ein besonders für die Klasse der gechlorten Benzidin- und Tolidinderivate, welche in den sonstigen Lösungsmitteln kaum löslich sind, geeignetes Krystallisationsmittel.

Schwefelkohlenstoff ist ein in sehr vielen Fällen brauchbares Krystallisationsmittel.

ARCTOWSKI,<sup>2</sup> der die verschiedenen Reinigungsmethoden, die für Schwefelkohlenstoff in Vorschlag gekommen sind, geprüft hat, hat sich schliesslich nur noch der Methode SIDOT<sup>3</sup> bedient. Sie besteht einfach darin, dass man den Schwefelkohlenstoff gründlich mit Quecksilber durchschüttelt und hernach destilliert. Hat man sorgfältig durchgeschüttelt und destilliert, so erhält man leicht ein Produkt von absoluter Reinheit. Dabei ist es vorteilhaft, nur geringe Quantitäten Flüssigkeit bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche zu schütteln. Diese Operation muss so lange fortgesetzt werden, bis aller starkätherische Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation. Das so erhaltene Produkt kann nicht längere Zeit in grösseren Mengen, sogar über Quecksilber und vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden. Stets treten wieder Zersetzungen auf. Deshalb ist es vorzuziehen, das Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

Hinsichtlich des Toluols, das, wie schon auf vorangehender Seite erwähnt war, so sehr vieles löst, ist zu bemerken, dass nach STAEDEL<sup>4</sup> selbst das reinste käufliche Produkt manchmal zu Schmierbildung Veranlassung giebt. Diese unangenehme Nebeneigenschaft verliert es, wenn man es vor der Benutzung einige Male mit konzentrierter Salzsäure, und dann auch noch einige Male mit wenig konzentrierter Schwefelsäure schüttelt, hierauf mit Wasser wäscht, trocknet und destilliert. Durch diese Behandlung wird es nämlich von einem Gehalt an Pyrrol und Thiotolen befreit.

Von den selteneren Lösungsmitteln wollen wir noch folgende besprechen:

## Ameisensäure. Äthylbenzoat. Epichlorhydrin. Schweflige Säure.

Wenn auch Ameisensäure selbst nicht viel benutzt wird, so kommt doch neuerdings das Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure mehr und mehr in Aufnahme. Ameisensäure allein und zwar konzentrierte vom spez. Gew. 1,2 ist aber z. B. nach ASHAN<sup>5</sup> das einzige Mittel, um Bromhexahydrobenzoësäure krystallisiert zu erhalten. Auch bewährt sie sich nach ihm besonders bei anderen mono- und dibromierten ähnlichen Säuren.

Ein Gemisch gleicher Teile Eisessig und konzentrierter Ameisensäure dient z. B. zum Umkrystallisieren des Tetrabromids der p-Methylen-dihydrobenzoësäure.

<sup>1</sup> *Dissertat.* Jena. 1891. — <sup>2</sup> *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 6. 257. — <sup>3</sup> *Cr.* 69. 1303.

<sup>4</sup> *Ann.* 283. 165. — <sup>5</sup> *Ann.* 271. 266.

Äthylbenzoat diente WILL<sup>1</sup> zum Umkrystallisieren seines  $\delta$ -tronaphtalins, welches in sonstigen organischen Lösungsmitteln kaum ist, und außerdem nur noch aus höchst konzentrierter Salpetersäure krystallisiert werden kann.

GABRIEL<sup>2</sup> krystallisierte Nitronaphtacenchinon aus Äthylbenzoat. Äthylbenzoat ist aber nicht immer indifferent genug gegen das krystallisierende. So beobachteten KEHRMANN und BÜRGIN,<sup>3</sup> daß allgemeine Eigenschaft der Monalkylfluorindine ist, beim Kochen mit Säureestern mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenylfluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert krystallisieren läßt.

Epichlorhydrin<sup>4</sup> löst Schießbaumwolle in beliebigen Mengen besser als andere Krystallisationsmittel doch kaum thun. Vielleicht ist es als Lösungsmittel für sonstige Salpetersäureester aliphatischer mehrerer Alkohole verwendbar.

PAWLEWSKI<sup>5</sup> diente es zum Umkrystallisieren von Paradinitrodiäminbenzol, welche Verbindung es sehr leicht löst.

### Schweifige Säure.

Wenn wir hier zum Schlusse der Besprechung einzelner für die Krystallisation geeigneter Lösungsmittel grade auf die flüssige Schweifige Säure näher eingehen, so hat das seinen Grund im Folgendem:

Das vorliegende Werk stellt sich doch nicht die Aufgabe, ein Richtsbuch für Anfänger zur Ausübung einiger Übungsaufgaben zu sein. Geeignete sehr bequeme Zusammenstellungen sind ja von anderen Seiten mehrfach geliefert worden. In ihm handelt es sich stets, nicht grade um den bereits untersuchten Fall, sondern weit mehr darum, ob durch Passerwendung und namentlich durch eine entsprechende Abänderung, mit spezieller Begabung des Einzelnen dann wieder uneingeschränkt ein bereits Bekanntem fußend, ein Ziel leichter erreicht werden kann, als der nach neuem strebende, ohne Kenntnis des auf dem betreffenden bereits erreichten, immer wieder von vorne anzufangen hat. Denn nicht möglich, im gegebenen Falle erst aus der Litteratur etwaiges brauchbare aufsuchen zu wollen, zumal dieses Brauchbare sich oft in einer findet, die in absolut keinem Zusammenhange mit der neuen Aufgabe steht.

Dazu kommt weiter, daß, worauf schon in der Vorrede hingewiesen wurde, die Patentlitteratur in sehr vielen wissenschaftlichen Laboratorien häufig immer noch in sehr geringem Maße bekannt ist. Grade in diesem aber vieles ausgezeichnete vorhanden sein. In den Fabriken wie auch sich eine Menge chemischer Umsetzungen täglich, ja vielmals täglich dazu im größten Maßstabe. Jahraus, jahrein sehen eine bedeutende Anzahl aufs beste vorgebildeter hochbegabter Chemiker Reaktionen vor sich die der Verbesserung zugänglich scheinen, welche herauszufinden eine

<sup>1</sup> B. 28. 369. — <sup>2</sup> B. 31. 1278. — <sup>3</sup> B. 29. 1248. — <sup>4</sup> Ch. Z. 1897.

<sup>5</sup> B. 27. 1566.



lohnende Aufgabe ist. So finden wir dort denn auch manchesmal Mittel herangezogen, zu denen man im rein wissenschaftlichen Laboratorien, obgleich sie hernach auch für diese von grossem Wert sein können, kaum greifen wird, da in ihnen Zeit und Kosten im grossen Ganzen in den Hintergrund treten und jedenfalls nichts massgebendes sind. Verfolgt man aber die Entwicklung einer auf diesem Wege zur allmählichen Vervollkommnung gebrachten Arbeitsmethode an der Hand der auf sie bezüglichen Patente, so wird sie recht anregend wirken können. An vielen Stellen des Buches namentlich im speziellen Teil werden wir auf weitere derartige Fälle stossen; hier, wo sich das erste Mal dazu Gelegenheit bietet, einen verhältnismässig recht einfachen Verlauf der praktischen Ausgestaltung einer Arbeitsmethode kennen zu lernen, sollte die Darlegung der Gründe, welche den Verfasser zur Aufnahme der historischen Entwicklung solcher einzelnen Methoden in ihrer ganzen zeitlichen Reihenfolge veranlasst haben, nicht übergangen werden. An sie wollen wir noch einige allgemeine Bemerkungen über Patentschutz schliessen.

Die völlige chemische Reinigung einiger Gramme Anthracen macht bekanntlich im Laboratorium keine übermässigen Schwierigkeiten; anders in der Technik, wo es sich um Tausende von Kilo handelt, die hernach in Alizarin und neuerdings auch noch viele andere wertvolle Farbstoffe übergeführt werden. Die älteren dort üblich gewesenen Verfahren sind nicht genauer bekannt geworden, sie mögen von den aus den wissenschaftlichen Laboratorien übernommenen nicht viel abgewichen sein. Ausserdem hat ja jeder Fabrikant allen Grund, seine oft mit dem Aufwande grosser Mühe erkauften Erfahrungen für sich auszunutzen, ohne sie anderen bekannt zu geben, so lange ihm kein Patentschutz zur Seite steht oder die nachgesuchte Patentierung des Verfahrens einen solchen nicht erhoffen lässt. Andererseits erfahren wir vieles, was sonst in den Fabriken begraben geblieben wäre, grade aus diesen Patentschriften, die, wie man wohl sagen kann, indem sie dem Erfinder die Sorge der Geheimhaltung abnehmen, das Verfahren auf 15 Jahre zu einem öffentlichen Geheimnis machen, zu etwas jedermann Bekanntem, von dem er aber während dieser Jahre keinen den Erfinder in seinem Erwerbe schädigenden Gebrauch machen darf.

So schön das in der Theorie klingt, ein so wenig erhebendes Beispiel ist es nun in der Praxis zu sehen, wie oft sich Erfinder in ihrem Vertrauen auf den Staat, der erst nach strengster Vorprüfung ihnen ihr Patent erteilt hat, getäuscht sehen. Ein ziemlich bedeutender Teil nämlich der Patente, namentlich der Klassen 12 und 22, in denen sich die auf Chemie bezüglichen hauptsächlich finden, wird, sobald Geld an ihnen verdient wird, mit Erfolg angegriffen. Ist dieser Erfolg nicht eiugetreten oder nicht zu erwarten, so kümmert sich auch kein Mensch weiter um sie.

Die Juristen sagen nun: Im Patentwesen, wie überall in der Jetztzeit, muss der Grundsatz gelten, dass jeder das Recht hat zu arbeiten, was er will. Wenn daher der Staat einem einzelnen ein Privileg erteilt, durch das er andere an bestimmten Arbeiten hindert, so muss das auch in jeder Beziehung für die Zeit, in der dieses Privileg gilt, gerechtfertigt sein. Was wird aber aus diesem theoretisch so unanfechtbaren Grundsatz unter der Herrschaft der gegenwärtig geltenden Patentgesetze? In sehr vielen Fällen werden den Patentinhabern die Früchte ihrer sauren Arbeit, die sie der Öffentlichkeit preisgegeben haben, im Vertrauen auf den Staat, dem sie für den Schutz eine jährliche Abgabe zahlen, gerade mit Hilfe des Staates weggenommen.

Jedem wird es richtig scheinen, daß, wenn ein einzelner nachher durch die betreffende Patenterteilung geschädigt ist, ihm vom Patentertheiler ebenso wie der Staat zur Zeit der Ertheilung des Patenten von Nutzen nichts wußte, — sonst wäre es ja nie erteilt worden — werden muß, das Verfahren ohne Lizenzabgabe weiter benutzen. Weshalb gilt aber gegenwärtig jede Privatperson, die ein Patent, wie mit dessen Ausarbeitung auch niemals befaßt hat, mit Glück angegriffen und umgestürzt hat, zugleich hernach als Staatsanwalt, d. h. wird als Vertreter der Gesamtheit angesehen, und weshalb darf dann jedermann sich die niedergelegten Kenntnisse zu nutze machen. Weshalb durften also leicht Hunderte von Leuten sich, man hätte damals fast sagen mögen, Schmeißfliegen auf die Fabrikation von Glühstrümpfen werfen, Erfinder die wildeste Konkurrenz machen, die ohne die ziemlich späteren Erfolge des Patenten nie etwas von Cer und Thor gehört hätte sich erst lange Jahre nach der Patenterteilung auf das Patent stürzten, sie sich nie gekümmert hatten, so lange es nicht einträglich schien, sie aber plötzlich ein zu Unrecht erteiltes Privileg sahen, als sein Verfall nach vielen Jahren unter Daransetzung ganzer Vermögen ertragfähig wurde. Wohl weiß ich, daß die Verhältnisse grade bei diesem Punkte nach juristisch ganz anders gedreht worden sind, aber des Pudels Kern doch der hier skizzierte.

Daß den Herren Juristen vor ihrem eigenen erwähnten Grundsatze die Freiheit des Arbeitens in Bezug auf Patente allmählich selbst entgegen gekommen ist, sehen wir nunmehr daraus, daß sie früher die Unanfechtbarkeit des deutschen Reichs die ganzen 15 Jahre ihrer Gültigkeit für gesichert erklärten, während sie das jetzt nur noch die ersten 5 Jahre wonach z. B. das Glühstrümpfpatent zur Zeit der Einreichung der Anfechtungsklagen überhaupt bereits unanfechtbar gewesen, und der Erfindung der Ablauf des Patenten im Besitze seines Privilegs geblieben wäre. Bei der Zeit, die infolge der so strengen Vorprüfung bis zur Patenterteilung für sich zu vergehen pflegt, will mir scheinen, daß jetzt mancher Erfinder besten thut, die ersten 5 Jahre seines Patenten mit scheinbar nutzlos zu verbringen. Hat sich dann wegen der scheinbaren Wertlosigkeit Nichts dasselbe gestürzt, so kann er wenigstens nachher 10 Jahre in Ruhe seiner Intelligenz und seines Fleißes genießen.<sup>1</sup>

Wenn es sich nämlich nicht um Gedankenblitze handelt, die bei den Röntgenstrahlen zur Erkenntnis von etwas führen, was aus Zusammenhang mit vorangegangenen steht, wird wohl in sehr vielen Fällen sobald Patente ihren Inhabern hohe Erträge abwerfen, es möglich sein, Anschluß an das Goethesche Wort:

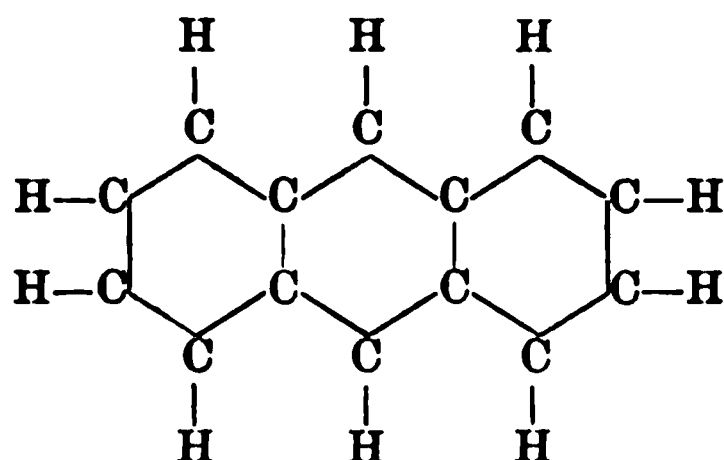
Wer kann was Dummes, wer was Kluges denken,  
Das nicht die Vorwelt schon gedacht.

irgend einen Zusammenhang des Neuen mit etwas in der chemischen Vorangegangenen zu konstruieren, der dann einen juristisch genügen Grund zur Annullierung des Patenten abgibt.

<sup>1</sup> Im Juli 1900 geschrieben.

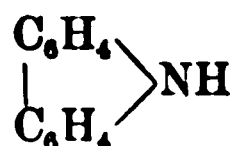
Die Reinigung des Anthracens, um auf unser Thema zurückzukommen, ist uns hier also Beispiel, wie viele Jahre selbst im Großbetriebe vergehen können, ohne daß ein zur Reinigung einer Substanz wirklich endgültig geeignetes Krystallisationsmittel herausgefunden wird.

Das Rohanthracen, wie es sich nämlich direkt aus den hochsiedenden Anteilen der Teeröle in festen krystallinischen Massen abscheidet:



enthält noch eine große Anzahl fremdartiger Kohlenstoffverbindungen, die der Verarbeitung desselben zu Alizarin und verwandten Farbstoffen mehr oder weniger hinderlich sind. Ein Teil derselben kann ziemlich leicht durch Umkrystallisieren aus Benzol, Benzin, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln entfernt d. h. das Rohanthracen kann angereichert werden, insofern gewisse Begleiter in den erwähnten Mitteln leichter löslich sind als es selbst.

Dieser Weg der Anreicherung führt aber nur unter recht namhaften Verlusten zur Gewinnung eines wirklich hochprozentigen Anthracens. Noch schlimmer ist, daß in solchem Anthracen der lästige Begleiter derselben, das Carbazol,



verbleibt, weil dasselbe in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenso schwer wie das Anthracen selbst löslich ist. Um das Carbazol zu entfernen, verfuhr man am sichersten so, daß man das Rohanthracen über Ätzkali destillierte, wobei es an letzteres gebunden zurückbleibt, indem es als Imid mit diesem zu einem Kaliumsalz zusammentritt. Diese Entfernung des Carbazol war ein recht unbequemes und kostspieliges Verfahren. Daher erschien grade das Aufsuchen eines Krystallisationsmittels, in dem namentlich das Carbazol gelöst blieb, während das Anthracen sich wieder ausschied, eine sehr lohnende Aufgabe. REMY und ERHART<sup>1</sup> haben geglaubt, in der Ölsäure einem gewiß schon ungewöhnlichen Mittel das entsprechende Lösungsmittel gefunden zu haben.

Sie reinigen das Anthracen mit Ölsäure folgender Art: 100 kg Rohanthracen werden in 150 kg Ölsäure, welche auf 110 bis 120° erwärmt wird, unter beständigem Rühren eingetragen, bis sich nahezu alles gelöst hat. Nach dem Wiedererkalten hat sich das vorhandene Anthracen in krystallinischer Form nebst relativ geringen Mengen verwandter Körper abgeschieden. Die Ölsäure, welche den größten Teil der Verunreinigungen in Lösung hält, wird durch Filtrieren oder Centrifugieren und Pressen nahezu vollständig entfernt, und die Presskuchen werden entweder durch Behandeln mit Alkali oder

<sup>1</sup> D. R.-P. 38417.

durch Extraktion mit Petroleum oder anderer geeigneter Flüssigkeiten den letzten Spuren anhängenden Öles befreit. Das in beiden Fällen bleibende gelblich, oder grünlich-weiße lockere Pulver ist das „gereinigte Anthracen“.

Doch muß die Leistung der Ölsäure keine übermäßig befriedigende gewesen sein, denn bald danach sollte für den beabsichtigten Zweck verwendet werden, daß die sämtlichen Begleiter des Rohanthracens, einschließlich Carbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter löslich sind, als das Anthracen selbst. Auf diese Art sollte es mittels eines Extraktionsprozesses gelingen, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hochprozentig zu bekommen, sondern es auch nahezu oder ganz frei von Carbazol und dessen Homologen zu gewinnen.

Man benutzt hierzu am besten die rohen Pyridinbasen, wie sie die kohlenleerdestillation liefert, in folgender Art. In einen mit Rührwerk versehenen Kessel, der im Wasser- oder Dampfbade erhitzt werden kann, werden 1 Teil Rohanthracen und  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Teile dieser Basen eingetragen und Umrühren erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisierte Anthracen durch Absaugen, Pressen oder Schleudern von der Mutterlauge getrennt. Ein Rohanthracen von 33% ergab nach Behandlung ein Anthracen von 82,5% Reingehalt.<sup>1</sup>

1892<sup>2</sup> wurde dann gefunden, daß zur Reinigung des Rohanthracens sowie des technischen Anthrachinons mit Vorteil Schwefligsäureanhydrid angewendet werden kann. Damit kam ein bis dahin niemals als Krystallisationsmittel verwendetes Agens auf.

Während die Begleiter des Anthracens im Rohanthracen zum größten Teile in flüssigem Schwefligsäureanhydrid löslich sind, wird das Anthracen selbst von diesem Lösungsmittel nur in geringer Menge aufgenommen.

In analoger Weise werden durch die schweflige Säure die begleitenden Körper im technischen Anthrachinon verhältnismäßig leicht gelöst, das Anthrachinon in kalter schwefliger Säure fast unlöslich ist.

Übergießt man z. B. ein Rohanthracen von 30% Gehalt an chemisch reinem Anthracen mit dem gleichen Gewichte flüssiger schwefliger Säure und filtriert, so geht fast die Hälfte des angewendeten Rohanthracens in Lösung. Der Filtrationsrückstand ergibt, nach dem Verdunsten der schwefligen Säure und der Analyse unterworfen, aber einen Prozentgehalt von etwa 50% chemisch reinem Anthracen. Nachdem vom Filtrat die schweflige Säure abgetrieben ist, bleibt ein Rückstand, welcher nur etwa 2% Anthracen enthält.

Weit günstiger gestalten sich aber die Verhältnisse bei Anwendung eines größeren Überschusses an schwefliger Säure. Es geht in diesem Falle viel mehr Anthracen in Lösung, dagegen steigert sich der Prozentgehalt des gereinigten Anthracens, z. B. bei Anwendung der vierfachen Menge schwefliger Säure auf 70—80% an chemisch reinem Anthracen.

Schon durch folgenden einfachen Versuch kann man sich von der Richtigkeit des stehenden und zugleich von der nicht allzu komplizierten Verwendung der schwefligen Säure auch im Laboratorium überzeugen.

Übergießt man in einem gewöhnlichen Glaskolben z. B. 100 g Rohanthracen mit 400 g flüssigem Schwefeldioxyd, so kann man unter einer

<sup>1</sup> D. R.-P. 42053 (1887). — <sup>2</sup> D. R.-P. 68474.

zuge die Masse leicht etwas durcheinander schütteln und dann auf ein Saugfilter gießen, da die schweflige Säure sich beim Verdampfen so stark abkühlt, daß es längere Zeit dauert, bevor sich ein erheblicher Teil von ihr verflüchtigt. Die Flüssigkeit befindet sich unter diesen Umständen in einem gelinden Sieden und es erfordert weder besondere Schnelligkeit, noch entsteht sonst irgend eine Schwierigkeit in der Ausführung des Mischens, Anrührens und Filtrierens. Das gereinigte Anthracen bleibt auf dem Filter zurück, während sich in der Mutterlauge fast ausschließlich Verunreinigungen befinden.

Im großen wird folgender Art gearbeitet: Die flüssige schweflige Säure wird aus den Cylindern von 500 bis 1000 kg Inhalt, wie sie der Handel liefert, in schmiedeeiserne Reservoirs übergedrückt. In diesen aus Kesselblech genieteten Behältern steht die Säure bei Sommertemperatur unter 3 Atmosphären. Durch die Arbeitsweise der Wiedergewinnung steigt hernach der Druck auf 5 bis 6 Atmosphären.

Im Anfang der Operation werden 600 kg Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührer versehenen Cylinder aus Schmiedeeisen gefüllt, nach dem Schließen des Deckels werden 2400 kg Schwefeldioxyd hinzugedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft entsprechend abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene schweflige Säure zu gewinnen.

Nach kurzem Rühren hat die schweflige Säure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eignen Druck in einen eisernen Filturm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt, während die Mutterlauge in einen daneben befindlichen Kessel getrieben wird. Der Filturm ist mit einem Dampfmantel umgeben, um durch Wärme die in dem gereinigten Anthracen verbleibende schweflige Säure abzutreiben.

Die Mutterlauge wird in dem Kessel, in welchem sie gesammelt wurde, mittels Dampfmantel erwärmt. Hier siedet denn das Schwefligsäureanhydrid leicht und völlig ab, worauf der unter  $100^{\circ}$  schmelzende Rückstand, der nur wenige Prozente Anthracen enthält, als wertlos abgelassen wird.

Die schweflige Säure, welche bei diesen verschiedenen Operationen vergast wird, wird durch eine kupferne mit Wasser gekühlte Schlange und ferner durch den Bronzecylinder einer Kompressionspumpe geleitet, so daß sie verflüssigt immer wieder den Vorratsgefäßen zufließt.

In derselben Weise kann also auch die Reinigung des Anthrachinons bewerkstelligt werden. Behandelt man dasselbe z. B. mit dem vierfachen Gewicht Schwefeldioxyd, so bringt man begleitende Körper, die für die Weiterverarbeitung schädlich sind, auch hier mit Leichtigkeit in Lösung, vom Anthrachinon dagegen noch nicht 1 %.

Nach einem später erteilten Patent<sup>1</sup> soll dann besonders dem Aceton (selbst in Gestalt von Rohaceton oder homologen Ketonen der Acetongruppe) die Eigenschaft zukommen, zur Reinigung des Anthracens dienen zu können. Wenn das im großen zutrifft, wäre es doch eigentlich recht auffällig, daß das erst so spät gefunden worden ist. Der Vollständigkeit halber lassen wir auch die Angaben, wie diese Reinigung auszuführen ist, hier folgen.

Man rührt z. B. 560 kg Rohanthracen in einem mit Rührwerk versehenen geschlossenen Cylinder mit Dampfmantel mit 750 kg Aceton an. Alsdann

<sup>1</sup> D. R.-P. 78 861.

wird die Masse bis auf 60° erwärmt und während einer Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird erkalten gelassen, das Anthracen abfiltriert und mit 375 kg des Lösungsmittels nachgewaschen. Dieses zum Auswaschen dienende Aceton wird gesondert aufgefangen und zu einem neuen Reinigungsprozess verwendet. Aus den ersten Mutterlaugen wird das Aceton durch Abdestillieren wieder gewonnen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Anthracen wird gepresst und getrocknet.

Bei Anwendung eines etwa 35 prozentigen Rohanthracens soll so mit größter Leichtigkeit ein Anthracen von 82 % erhalten werden, während in dem nach dem Abdestillieren der Mutterlauge übrigbleibenden Rückstand nur wenige Prozente von ihm enthalten sind.

Während der Drucklegung des Buches ist nun wieder ein neues Verfahren<sup>1</sup> patentiert worden, welches die Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens in ganz anderer Weise zu erreichen sucht. Ihm zufolge entzieht man dem Rohanthracen zunächst den größten Teil des Phenanthrens durch Schmelzen und partielles Auskrystallisieren, entfernt sodann das Carbazol durch Behandlung mit Ätzkali bei einer bestimmten Temperatur und beseitigt schließlich den Rest des Phenanthrens mittels Benzols. Dazu wird das Rohanthracen geschmolzen, in einen 2000 kg fassenden, gut isolierten Metallkessel übergeführt und dort langsam erkalten gelassen. Nachdem etwa 50 % von der Masse auskrystallisiert sind, lüftet man die am Boden befindliche Ablassöffnung und läßt alles Flüssige in ein ähnlich eingerichtetes Gefäß ab, in welchem durch wiederholtes partielles Abkühlen und Auskrystallisieren noch ein großer Teil des Anthracens gewonnen werden kann. Dieses Krystallgut II mit niedrigerem Anthracengehalt wird durch erneutes Umschmelzen ähnlich angereichert, wie das erst erhaltene Krystallgut I, dessen Gehalt an Anthracen etwa 45—50 % beträgt. Das Krystallgut I bringt man in eine mit Rührwerk versehene gusseiserne Blase, schmilzt dasselbe, stellt das Rührwerk an und läßt in die nur wenig über ihren Schmelzpunkt, aber nicht über 260° erhitzte Masse langsam heiße 50prozentige Kalilauge einfließen, deren Menge vorher durch Ermittlung des in den Krystallen enthaltenen Carbazols bestimmt ist. Die Schmelze trennt sich in zwei Schichten; die untere Schicht von dünnflüssigem, geschmolzenem Carbazolkalium zieht man durch den am Boden des Schmelzgefäßes angebrachten Hahn ab. Sodann zieht man die Anthracenschicht in ein zwischen Schmelzblase und Löseapparat angeordnetes Gefäß ab, indem sie sich bis wenig über den Schmelzpunkt des Anthracens abkühlt, und aus welchem sie hierauf in ein mit Rührwerk und Rückfluschkühler versehenes Lösegefäß übergeführt wird. Letzteres enthält die gleiche Gewichtsmenge Benzol und zwar am besten das sogenannte 90er Benzol des Handels. Das Benzol bringt das noch im Anthracen enthaltene Phenanthren in Lösung, während das Anthracen ungelöst bleibt und nach dem Abpressen oder Abschleudern als feines, schwach braunes Pulver mit einem Reingehalt von etwa 90 % erhalten wird. Hier sehen wir also wieder Kalilauge als Mittel zur Entfernung des Carbazols verwendet, und so kommt das im Laboratorium vor langer Zeit angewandte Mittel, wenn auch in abgeänderter Form, wieder zu Ehren, welches die vorangehenden Patente alle auszuschalten versucht hatten.

---

<sup>1</sup> D. R.-P. 111 359.



### Gewinnung der Krystalle aus den Lösungen und Mutterlaugen sowie das Umkrystallisieren.

Im allgemeinen wird man, wie im Eingange dieses Abschnittes erwähnt wurde, heifsgesättigte Lösungen langsam erkalten lassen, um aus ihnen Krystalle zu erhalten.

Oft setzt man auch zur Lösung, nachdem sie filtriert ist, eine zweite Flüssigkeit, die sich mit dem Lösungsmittel mischt, in der aber das, was auskrystallisieren soll, unlöslich oder kaum löslich ist. Man hört meist bereits bei beginnender Trübung der Lösung mit dem weiteren Zusatz des Fällungsmittels auf. Die Trübung kann man dann durch erneute Zugabe des eigentlichen Lösungsmittels leicht wieder zum Verschwinden bringen und so aus der klaren Lösung eine sehr reichliche Krystallisation erhalten. Aber das Wiederaufheben der Trübung ist meist nicht nötig. Hat man diesen Prozeß mit einer heißen Lösung vorgenommen, so wird nach dem Erkalten sehr oft ziemlich alles gelöst gewesene in den krystallisierten Zustand übergeführt sein.

In dieser Art verfährt man z. B. mit alkoholischen Lösungen, denen man Wasser zusetzt. Viel häufiger noch wird jedoch das Verfahren bei ätherischen Lösungen angewendet, die man mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr große Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unlöslich ist. Auch wird man vorteilhaft davon Gebrauch machen, zu Phenollösungen Alkohol zu geben<sup>1</sup> u. s. w.

Eine öfters zu beobachtende Erscheinung ist, daß das Abscheiden der Krystalle aus den Lösungsmitteln durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe überhaupt erst eingeleitet oder doch sehr befördert wird. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür bieten Lösungen von Kreatininchlorzink. Gießt man nämlich zu einer alkoholischen Lösung von Kreatinin alkoholische Chlorzinklösung, so scheidet sich das Salz auch bei längerem Stehen nicht aus, obgleich es in Alkohol nicht löslich ist. Reibt man aber die Wände des Gefäßes ein wenig, so ist die Ausscheidung nach 24 Stunden beendet. Verfasser filtrierte einmal eine Lösung des Doppelsalzes, die 3 Wochen lang bei einer Kälte bis  $-15^{\circ}$  gestanden hatte, in der Annahme ab, daß aus ihr, die 30 g liefern konnte, alles auskrystallisiert sei. Aber die Mutterlauge ließ im Laufe weniger Stunden dann bei Zimmertemperatur noch die restierenden 10 g fallen, was wohl nur die Erschütterung während des Filtrierens veranlaßt haben konnte.

Im allgemeinen läßt man die Flüssigkeiten völlig erkalten, ja kühlt sie, wie schon erwähnt wurde, absichtlich stark ab, um reichlichere Krystallisation zu erzielen. Ausnahmen hiervon sind sehr selten, wenn auch in diesen seltenen Fällen von großer Wichtigkeit.

So erhält man krystallisiertes Veratrin nur dann sicher und in guter Ausbeute, wenn man, wie SCHMIDT und BOSETTI<sup>2</sup> das durch Äther gereinigte käufliche Alkaloid in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol löst, die Lösung auf  $60-70^{\circ}$  erwärmt und jetzt so viel Wasser zusetzt, daß die Mischung eine bleibende Trübung zeigt. Beseitigt man diese durch er-

<sup>1</sup> B. 27. 2403. — <sup>2</sup> Ar. 1883. 84.



neute Zugabe von Alkohol und läßt nunmehr bei 50—60° verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen krystallisierten Veratrins in nahezu reinem Zustande ab. Sobald sich aber die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodifikation zu trüben beginnt, muß sie schleunigst von den Krystallen abgegossen werden. Mit ihr kann man die ganze Operation noch einige Male wiederholen und so bis 33 % der käuflichen Base in den krystallisierten Zustand überführen.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung krystallisierten Digitalins sind wie KILIANI<sup>1</sup> gezeigt hat, ganz besonders groß. Sie lassen sich auszüglich überhaupt nicht wiedergeben, während ihre volle Wiedergabe hier zu viel Platz verlangen würde.

Krystalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man größere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel (siehe Seite 95) verschließen wird.

Hat man nur wenige Krystalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermangelung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Prefst man die Krystalle zwischen Filtrierpapier ab, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wieder gewinnen.

Außer durch die Analyse lassen sich Krystalle bekanntlich auf krystallographischem Wege identifizieren. Ja, da die Analysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel die gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere u. s. w. Verbindungen durch nichts sicherer als durch die krystallographische Untersuchung voneinander unterschieden werden. Krystalle, welche für derartige Untersuchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht groß sein, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer befestigen lassen, aber sie müssen glatte, gut spiegelnde Flächen und scharfe Kanten besitzen.

Mutterlaugen pflegen nach dem Eindampfen und Wiederabkühlen weitere Krystalle zu liefern. Natürlich kann man auch sie mit entsprechenden Mitteln bis zur Trübung versetzen, um das Eindampfen zu vermeiden, oder beides miteinander verbinden. Nach WEITENKAMPF<sup>2</sup> kann man ohne Verdampfung und Zusätze in Alkohol, Äther oder Chloroform gelöste Stoffe aus den betreffenden Lösungsmitteln abscheiden, wenn man sie stark abkühlt und sie zugleich unter einem Druck von 3 Atmosphären mit Kohlensäure sättigt, ein Verfahren, das wohl nur für technische Zwecke wertvoll ist, indem man im Laboratorium keine Apparatur erfordernde Arten vorziehen werden.

Zweck jeder Krystallisation ist doch, die betreffende Verbindung möglichst in chemisch reinem Zustande darzustellen. Ist dies durch eine einmalige

---

<sup>1</sup> *Ar.* 1895. 302 u. 1896. 481. — <sup>2</sup> *D. R.-P.* 57393 u. 69884.

Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkrystallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlauge zurückgeblieben sind. Nachzuweisen vermag man das nur in der Art, wie wir es einige Seiten weiter bei den Arbeiten SCHWALBS kennen lernen.

Beim Reinigen durch Umkrystallisieren geht man also von der Annahme aus, daß sich Mischungen von krystallisierenden Substanzen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Krystallisationsmittel trennen lassen; daß also bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von den einen mehr in der Mutterlauge bleibt, als von den andern. In der That sind bisher fast nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Krystallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Krystallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, und weiter hat COHN<sup>1</sup> die interessante Beobachtung gemacht, daß, wenn man molekulare Mengen von p-Nitrobenzoesäure und p-Acetilamidobenzoesäure in heißem Wasser löst, sie beim Erkalten zusammen auskrystallisieren, ohne daß eine Zerlegung der Doppelverbindung durch Krystallisation oder selbst durch fraktionierte Fällung der Silbersalze sich nachher wieder ermöglichen läßt. Ähnliches beobachteten an andern Säuregemischen auch früher HLASIWETZ und BARTH<sup>2</sup>, sowie KOLBE und LAUTEMANN.<sup>3</sup>

Mischkrystalle im gewöhnlichen Sinne werden öfter erwähnt. So fand HERRMANN<sup>4</sup>, daß Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydrodikarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch krystallisiert, Mischkrystalle liefern. Der mit dem Chinondihydrodikarbonsäureester desmotropisch isomere labile asymmetrische Hydrochinondikarbonsäureester<sup>5</sup> liefert solche Mischkrystalle aber nicht.

Eine häufig beobachtete Erscheinung ist es, daß Körper, die sich ölig abscheiden, durch „Krystallinfektion“<sup>6</sup> sofort krystallisieren, wenn man sie mit einem Krystall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung her stammt, berührt, eine Bedingung, deren Erfüllung häufig unmöglich ist. Zu den Körpern, denen diese unangenehme Eigenschaft oft zukommt, gehören nach BOURGEOIS und DAUBMANN<sup>7</sup> auch die Aldoxime, indem schon geringe ihnen anhaftende Verunreinigungen ihr Krystallisieren verhindern.

STÄDEL hat nun gefunden, daß es nicht immer ein Krystall derselben Art sein muß, sondern daß in manchen Fällen schon die Aussaat eines solchen von einer ähnlichen chemischen Konstitution geeignet ist, die Krystallisation einzuleiten. So brachte er das für unkrystallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei — 80° noch nicht erstarren sollte, zum Krystallisieren, als er nach dem Abkühlen auf — 18° einen winzigen Phenolkrystall hineinwarf, und MITT<sup>8</sup> teilt mit, daß das Propylidenessigsäuredibromid, das nicht krystallisieren sollte, als er es mit einem Kryställchen von Äthylidenpropionsäuredibromid infizierte, sehr bald fest wurde. Als dritter Fall sei die Beobachtung von GREEN<sup>9</sup> angeführt, der das Methenyldiparatolyltriamidotoluol erst nach vielen Versuchen aus Petroläther krystallisiert erhielt, als er einen Krystall der nächster krystallisierenden homologen Äthenylverbindung in die Lösung warf.

<sup>1</sup> Z. 17. 306. — <sup>2</sup> Ann. 134. 276. — <sup>3</sup> Ann. 119. 139. — <sup>4</sup> B. 19. 2235.

<sup>5</sup> B. 20. 2810. — <sup>6</sup> Z. 10. 151. — <sup>7</sup> B. 26. 2856. — <sup>8</sup> B. 24. 2603.

<sup>9</sup> B. 26. 2778.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes und bestimmtem Sinne geleitetes Umkrystallisieren zu chemisch reinen Körpern zu gelangen. Dies Verfahren wird dann als fraktionierte Krystallisation bezeichnet.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa *mutatis mutandis* in solchen Fällen zu verfahren hat.

SCHWALB<sup>1</sup> verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Produkte der Verseifung des Waxes wurden einer systematisch durchgeführten fraktionierten Krystallisation unterworfen in der Art, daß die am höchst schmelzenden Fraktionen aus reinem Petroläther umkrystallisiert wurden während zum Umkrystallisieren der niedriger schmelzenden Produkte in die Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in letzten Mutterlaugen angehäuft, während in den ersten Krystallisationen am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Dieses systematische Umkrystallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge der beim kalten abgeschiedenen Krystalle beim Verdunsten des Petroläthers ein Produkt lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der zu erhaltenen Krystalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht wurde diese Krystallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und dem Umkrystallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte gefahren. So wurden zuerst drei Hauptportionen erhalten, die dann ihrer in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde außer vielen anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisierten und der beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle übereinstimmte, war es nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzukrystallisieren.

Hierbei übersehe man aber nicht, daß in den Verdampfungsriestand der Mutterlauge alle Verunreinigungen des Krystallisationsmittels, also des Alkohols, Äthers, Petroläthers etc. sich anhäufen werden und Schmelzpunkt herabdrücken. Es ist deshalb, wenn man sich auf die allein untrügliche Weise von der Reindarstellung von Körpern durch Umkrystallisieren in zuverlässigster Weise überzeugen will, nötig, die Krystallisationsmittel kurz vor dem Gebrauch noch einmal durch Destillieren zu reinigen, um alle nicht flüchtigen Rückstände aus ihnen zu entfernen.

Hat man es mit krystallisierten Körpern, bei denen der Schmelzpunkt nicht zur Identifizierung herangezogen werden kann, so wird man vielleicht nach ZINOFFSKY verfahren, oder wird sich für den betreffenden Fall eine entsprechende Methode selbst zurecht legen müssen.

ZINOFFSKY<sup>2</sup> vermochte nämlich nur so die Sicherheit zu erlangen, daß das von ihm durch Umkrystallisieren gereinigte Oxyhämoglobin des Pferdebluts wirklich ein einheitlicher Körper sei, daß er feststellte, daß der Gehalt an Eisen im trockenen Rückstande der Mutterlauge der gleiche wie der in den getrockneten Krystallen war.

Im Anschluß hieran sei gleich folgendes bemerkt. Das Oxyhämoglobin des Pferdebluts, des Hundebluts und manchen anderen Bluts ist

<sup>1</sup> *Ann.* 235. 110. — <sup>2</sup> *Dissertat.* Dorpat 1885.

übermäßig schwer krystallisiert zu erhalten im Gegensatz zu dem mancher anderen Tierspezies, bei der es die größte Mühe verursacht. Dahin gehört das des Schweinebluts. HÜFNER<sup>1</sup> machte nun die merkwürdige Beobachtung, daß auch solches frisch defibriniertes Blut, wenn es direkt mit dem dritten Teil einer etwa 1 prozentigen alkoholischen Chinolinlösung versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt wird, nach mehreren Tagen in einen dichten roten Krystallbrei von Oxyhämoglobin verwandelt ist, eine Beobachtung, die Otto weiter verfolgt hat.

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht umkrystallisieren lassen, so muß man versuchen, indem man von ganz reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne dieses Verfahren sogleich möglichst analysenrein zu erhalten. HERTH<sup>2</sup> verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids. Regeln von allgemeiner Anwendbarkeit für derartige Fälle aufstellen zu wollen, ist, wie aus der Aufgabe an sich selbst folgt, unmöglich. Hier muß in jedem Spezialfall eine spezielle Methode benutzt werden.

### Krystallisation nahestehender Derivate.

Aus dem bisher Mitgeteilten geht zur Genüge der große Aufwand an Mühe und Scharfsinn hervor, den die das Gebiet der organischen Chemie Ausbauenden darauf verwenden, ihre neu gewonnenen Präparate in den krystallisierten Zustand überzuführen. Wollen wir offen sein, so müssen wir eingestehen, daß die Chemiker bisher mit organischen Körpern nur dann sicher zu arbeiten verstehen, wenn sie unzersetzt flüchtig, oder an und für sich, bezw. in Form eines nahestehenden Derivates krystallisiert zu erhalten sind, woran sich als drittes zuverlässiges Verfahren die vorsichtige fraktionierte Fällung<sup>3</sup> reiht.

Nur selten ist ein nahestehendes Derivat eines Körpers so leicht zu haben, wie es LIEBERMANN und LIMPACH<sup>4</sup> zu Gebote stand, als sie das Mandelsäureanhydrid nicht in analysenreiner Form zu erhalten vermochten. Sie führten es durch Kochen mit verdünntem Alkali in mandelsaures Salz über, und stellten so seine Natur fest. Das Reinigen schwer krystallisierender Körper oder ihre Abscheidung aus Gemischen, in denen andere Bestandteile ihre Krystallisation verhindern, durch Überführen in ihnen nahestehende, gut krystallisierende Verbindungen durch Acetylieren, Benzoylieren u. s. f., erlangt aber eine täglich zunehmende Vervollkommnung. Es scheint jedoch richtiger, es im Gegensatz zur vorigen Auflage, die sich an dieser Stelle damit beschäftigte, in den speziellen Teil hinüberzunehmen, da es sich jetzt um weit mehr rein chemische Methoden aller Art als vor 8 Jahren handelt.

Während man in der organischen Chemie also schon viele Methoden kennt, die ganze Klassen schlecht krystallisierender, oder sogar flüssiger Körper, z. B. Aldehyde und Ketone, in ihnen nahestehende, gut krystallisierende oder unzersetzt siedende Derivate überzuführen gestatten, fehlt diese Kenntnis noch ganz in der Chemie der organisierten Stoffe, in der Chemie der Eiweißstoffe. Aller Wahrscheinlichkeit nach giebt es hier derartige

<sup>1</sup> Z. 7. 57. — <sup>2</sup> M. Ch. 1. 89. — <sup>3</sup> Siehe hierzu A. Pth. 20. 351. — <sup>4</sup> B. 25. 931.

Derivate überhaupt kaum. Und das ist es, weshalb die Chemie der Eiweißstoffe sich noch ganz in ihren Anfangsstadien befindet. Es sind noch nicht einmal irgendwelche allgemeineren Methoden bekannt, nach denen man diese chemisch rein gewinnen kann, feststellen kann, daß die nach einem bestimmten Verfahren gewonnenen Produkte wirklich chemisch einheitliche Körper sind.

Schon BERZELIUS<sup>1</sup> beklagte dies, und man kann nicht sagen, daß in der Zwischenzeit bahnbrechende Fortschritte von allgemeiner Anwendbarkeit auf diesem Gebiete gemacht worden wären. Er läßt sich darüber so aus: „Eine der schwierigeren Aufgaben in der organischen Chemie ist die richtige Kenntnis solcher Veränderungen in organischen Stoffen, wobei ohne Dazwischentreten eines anderen Reagens, ohne eintretende Gasentwicklung oder Bildung eines Niederschlages ein in Wasser aufgelöster Stoff allmählich in mehrere ebenfalls lösliche Materien verwandelt wird, und wobei es ein bloßer Glückszufall ist, wenn der Chemiker Mittel zur Trennung dieser neugebildeten Stoffe voneinander und von dem noch unveränderten auffindet.“

Das Studium unserer derzeitigen Litteratur führt unwillkürlich zur Ventilierung der Frage, weshalb eine so große Anzahl der Fachgenossen — abgesehen natürlich von den für die Farbstoffchemie und auf dem Gebiete der Synthese der Alkaloide und sonstiger Pflanzenprodukte etc. thätigen — sich immer noch für verpflichtet erachtet, nur Produkte und Derivate der trockenen Destillation der Steinkohlen, also Herkömmlinge einer vor unendlichen Zeiten dagewesenen organischen Welt, die nach diesem rohesten Verfahren, das die Chemie überhaupt kennt, gewonnen sind, in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Viel besser wäre es, sollte man meinen, wenn sie wieder wie zu den Zeiten LIEBIGS der lebenden organischen Welt, die für sie jetzt in chemischer Beziehung gar nicht existiert, ihre Aufmerksamkeit zuwenden wollten, hier an dem Ausbau der Methoden mitwirkten, hier ihre Erfolge suchten, die kein geringeres Interesse erregen werden, als der Aufbau möglichst vielgliedriger Ringe oder Ringsysteme, deren Zusammenschweifung etwa durch Stickstoffatome bewirkt ist. Als Beispiele für die glänzenden Erfolge, die hier zu erzielen sind, sei nur an die jedem Chemiker geläufigen Arbeiten FISCHERS über die Zucker, die ihnen meist unbekannte Arbeit von SCHMIEDEBERG über den Knorpel,<sup>2</sup> und gar an die Arbeit MIESCHERS<sup>3</sup> über die Lachsmilch erinnert, welche zeigen, wie man weit schwierigeren Aufgaben als die der Aufbau von Ringsystemen heutzutage noch bietet, auf rein chemischem Wege Herr werden kann.

Das Arbeiten an der Aufklärung der Konstitution von der Natur geschaffener organischer Körper, selbst wenn sie krystallisieren, ist, wie jeder bald merkt, der sich damit beschäftigt, außerordentlich viel schwerer, als das Weiterarbeiten mit ihren trockenen Destillationsprodukten, für das die Vorarbeiten durch die Thätigkeit der letzten 40 Jahre gegeben sind. Aber diese Arbeiten der letzten 40 Jahre haben auch wieder unsere Kenntnisse nach allen Richtungen hin so erweitert, daß sie ein erfolgreicherer Arbeiten als in früheren Zeiten auf diesem schwierigsten Gebiete, mit dem sich die Chemie für alle Zeiten zu beschäftigen zu haben wird, erhoffen lassen.

<sup>1</sup> *Lehrbuch d. Chemie B. IV. Abt. I. S. 671.* — <sup>2</sup> *A. Pth. 28. 355.*

<sup>3</sup> *A. Pth. 37. 100—155.*



## Aussalzen.

Viele Körper fester und auch flüssiger Natur können aus ihren wässerigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten des Wassers oder durch Auskrystallisiren, sondern auch dadurch gewonnen werden, daß man das Wasser durch Zusätze in eine Flüssigkeit verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Zugabe dient seit alten Zeiten das Kochsalz, weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg Aussalzen genannt wird.

Seine älteste Anwendung ist wohl die in der Seifenindustrie, wo es vor langer Zeit der Soda dazu diente, das mit Pottasche bereitete fettsaure Kalium in die harte Seife das fettsaure Natrium umzuwandeln, welche im Kochsalzwasser so wenig löslich ist, daß sie hernach auf der Unterlauge schwimmt. Hier nimmt es außer dem Aussalzen auch noch an sich durch seinen Natriumgehalt am Prozeß teil. Ebenso verhält es sich mit seiner zweitältesten Anwendung. Im Jahre 1740 entdeckte der sächsische Färber BARTH die Löslichkeit des Indigos in rauchender Schwefelsäure, und weiter die Löslichkeit der neuen Farbe im Wasser im Gegensatz zum Indigo selbst. Zur Gewinnung des neuen Farbstoffs in fester Form aus seiner Lösung versetzte er die Flüssigkeit mit viel Kochsalz, worauf sich durch das Aussalzen der in reinem Wasser leicht lösliche Indigokarmin (indigodisulfosaures Natrium), der also in Salzwasser kaum löslich ist, abschied.

Das Aussalzen der Farbstoffe fand auch sehr früh Eingang in die Anilinfarbenindustrie, schon 1859 salzte man das Fuchsin aus seinen Lösungen aus, und heute werden eine sehr große Zahl von Farben auf diesem Wege in festem Zustande abgeschieden, wie wir im speziellen Teile des Buches oft genug erfahren werden.

Natürlich braucht man sich nicht nur an Kochsalz zu halten, sondern kann durch Zusatz löslicherer Salze die Wirkung verstärken, also z. B. Kochsalz und Chlorzink anwenden. Auch kann man von vornherein löslichere Salze, z. B. Chlorkalium, benutzen. Viel gebraucht wird auch Glaubersalz, die so leicht lösliche Pottasche vermag sogar aus alkoholhaltigen Lösungen den Alkohol abzuschneiden, welcher, wenn man genügend von ihr zusetzt, hernach oben auf schwimmt. Wenn die Beschaffenheit einer wässerigen Lösung die Zugabe von Pottasche zuläßt, kann man die Lösung ja nach genügendem Zusatz von ihr gradezu mit Alkohol ausschütteln. (Siehe im Abschnitt: ausschütteln.)

Auch fraktionirtes Aussalzen ist brauchbar, in der Art z. B., daß man durch mäßigen Zusatz Schmieren auf diese Art aus Flüssigkeiten fällt, und die darauf erst ansäuert oder alkalisch macht, und ausäthert. Man gewinnt so die Säure<sup>1</sup> oder Base gleich in verhältnismäßig reinem Zustande.

Auch fällt man heiße Lösungen<sup>2</sup> mit heißem Salzwasser, da Kochsalz in heißem und kaltem Wasser fast gleich löslich ist. Man könnte für diesen Zweck auch das nichtkrystallisierende Chlorzink anwenden, während Chlorkalium z. B. ungeeignet wäre.

Auf diese Art lassen sich natürlich auch Trennungen durchführen, die namentlich in der Chemie der Eiweißstoffe eine große Rolle spielen. So kann

<sup>1</sup> B. 26. 1314. — <sup>2</sup> B. 12. 1317.

Ammoniumsulfat zur Trennung von Eiweißstoffen von Peptonen mosen (das sind die z. B. durch Verdauung oder schweflige Säure und durch kochendes Wasser nicht mehr koagulierbaren Eiweißen). Denn nur die eigentlichen Eiweißstoffe sind in einer Salz gesättigten Lösung unlöslich und fallen daher auf seinen Niederschlag. Viele sehen derartige Trennungen, die in der Chemie der Eiweißstoffe geradezu ausschlaggebende Rolle spielen, als quantitativ an, eine genaue für die wohl noch keinem einen sicheren Beweis zu führen gelungen ist, soll man das durch Enzyme oder Säuren, Alkalien, sowie Überkochen mit Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte Gemenge von Albumose und Peptonen<sup>2</sup> von der Albumose vollstän- dig trennen können, wenn man das Sättigen einer verdünnten Lösung dieses Gemenges mit schwefelsaurem Ammonium in nacheinander in neutraler, alkalischer, saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauf folgender Abkühlung vornimmt. Auf diese Weise soll die Abscheidung der Albumose als Ammoniumsulfat, die sonst nur unvollkommen ist, eine vollständige werden.

Dagegen kann die Methode des Aussalzens natürlich vorzuziehen sein, wenn die Einheitlichkeit der ausgefällten Substanz, auf anderem Wege aus der betreffenden Lösung nur sehr schwer herstellbar ist, durch nachheriges Umkrystallisieren erreicht werden kann. BAEYER<sup>3</sup> löste z. B. den Amidoindigo in verdünnter Salzsäure, wusch ihn mit Soda und gewann ihn aus der Lösung so zurück, daß er durch Natriumacetat wieder ausfällte. In derselben Weise verfuhr er mit Amidophtalsäureester.<sup>4</sup>

Im vorangehenden Abschnitt hauptsächlich besprochene Krystallisationsmittel, umkrystallisierte Substanzen u. s. w.

<i>Aceton</i> S. 107, 125.	<i>Carbazol</i> S. 123.	<i>Eiweißstoffe</i>
<i>Acetylamidobenzoesäure</i> S. 129.	<i>Chinaldin</i> S. 105.	<i>Epichlorhydrin</i>
<i>Äther</i> S. 107.	<i>Chinolinlösung</i> S. 131.	<i>Essigsäure</i> S. 108.
<i>Äthylbenzoat</i> S. 120.	<i>Chinondihydrokarbonsäureester</i> S. 129.	<i>Eurhodol</i> S. 109.
<i>Albumose</i> S. 134.	<i>Chloroform</i> S. 116.	<i>Fluorindine</i> S. 110.
<i>Aldoxime</i> S. 129.	<i>Cholalsäure</i> S. 114.	<i>Fluorwasserstoff</i>
<i>Alkohol</i> S. 110.	<i>Cinchoninbromhydrat</i> S. 115.	<i>Fuchsin</i> S. 111.
<i>Allylalkohol</i> S. 112, 115.	<i>Cinchonin</i> S. 117.	<i>Galle, krystallin</i>
<i>Ameisensäure</i> S. 119.	<i>Colchicin</i> S. 117.	<i>Glycerin</i> S. 112.
<i>Amylal</i> S. 105.	<i>Conchairamin</i> S. 115.	<i>Glycocholsäure</i>
<i>Amylalkohol</i> S. 115.	<i>Cumol</i> S. 99.	<i>Häminchlorhydrat</i>
<i>Anilin</i> S. 99, 105, 124.	<i>Cytisinbromhydrat</i> S. 113.	<i>Hippursäure</i>
<i>Anthracen</i> S. 122.	<i>Dehydrocholsäure</i> S. 114.	<i>Hygrinsäure</i>
<i>Azobenzol</i> S. 105.	<i>Digitalin</i> S. 128.	<i>Indigkarmin</i>
<i>Bariumcholeinat</i> S. 113.	<i>Dimethylanilin</i> S. 105.	<i>Isobutylalkohol</i>
<i>Benzol</i> S. 115.	<i>Dimethylhomophtalimid</i> S. 118.	<i>Kaliumnatrium</i>
<i>Berberinchloroform</i> S. 117.	<i>Dinitrodiazoamidobenzol</i> S. 120.	<i>S. 108.</i>
<i>Biguanid</i> S. 131.		
<i>Bromhexahydrobenzoesäure</i> S. 119.		

<sup>1</sup> Z. B. 22. 423. — <sup>2</sup> D. R.-P. 70281. — <sup>3</sup> B. 12. 1317. — <sup>4</sup> E



Koffeinsulfat S. 114.  
Kohlensäure S. 128.  
Kreatininchlorzink S. 127.  
Kreosol S. 105.  
Kresol S. 129.

Leucin S. 114.

Maltose S. 113.  
Methenylditolyltriamido-  
toluol S. 129.  
Methylalkohol S. 109.

Naphtalin S. 117.  
Naphtazin S. 117.  
Narcäinchlorhydrat S. 115.  
Natronlauge S. 130.  
Nitroalizarinblau S. 117.  
Nitroäthindiphtalid S. 117.  
Nitrobenzoesäure S. 129.  
Nitrobenzol S. 99, 117.  
Nitronaphtacenchinon  
S. 120.  
Nitrophenol S. 117.

Nitrosodimethylanilin  
S. 118.

Ölsäure S. 123.  
Oxyhämoglobin S. 130.

Paraffin S. 105, 106..  
Parahämoglobin S. 114.  
Pepton S. 134.  
Petroleum S. 123.  
Petroläther S. 118, 127.  
Phenol S. 99, 118.  
Propylidenessigsäure-  
bromid S. 129.  
Pseudoleukanilin S. 109.  
Pyridin S. 119.

Salicylid S. 116.  
Salpetersäure S. 105.  
Salzsäure S. 107.  
Schiefsbaumwolle S. 120.  
Schwefelkohlenstoff S. 104,  
115, 119.  
Schwefelsäure S. 107.  
Schweflige Säure S. 120.

Seife S. 133.  
Succinylobernsteinsäure-  
ester S. 129.  
Sulfoisophtalsäure S. 107.

Teeröl S. 123.  
Terpentin S. 105, 106.  
Tetrabrommethylen-dihydro-  
benzoesäure S. 119.  
Tetranitronaphtalin S. 120.  
Thiophen S. 116.  
Thiotolylharnstoff S. 116.  
Toluol S. 118, 119.  
Traubenzucker S. 105.  
Trichinylmethan S. 118.  
Triphenylmethan S. 116.  
Tropin S. 116.  
Tyrosin S. 114.

Veratrin S. 128.

Walrat S. 105.  
Wasser S. 106.

Xylol S. 105.

## Lösungs- und Verdünnungsmittel.

*Einfluss der Lösungs- und Verdünnungsmittel.*  
*Einfluss der Menge des Lösungsmittels.*  
*Lösungen von Alkalisalzen als Lösungsmittel.*  
*Extraktionsmittel.*  
*Organische Lösungsmittel anorganischer Salze.*

Gilt in der Chemie allgemein der Satz: „*corpora non agunt nisi fluida*“, so gilt von der organischen Chemie außerdem im besonderen: Nur bei Verwendung richtiger Lösungs- und Verdünnungsmittel sind im gegebenen Falle gute Ausbeuten erzielbar. Unzählige Arbeiten haben sicher unter der Unkenntnis und Vernachlässigung dieses Grundsatzes gelitten oder sind geradezu gescheitert.

Die nachfolgenden Mitteilungen werden zur Bestätigung dieser Behauptung hinreichen. Man versäume daher in den vorkommenden Fällen nie, diesem scheinbar so nebensächlichen Punkte von dem Ingangsetzen von Reaktionen in Gegenwart von Lösungsmitteln seine ganze Aufmerksamkeit zu schenken. Häufig wird alsdann die Wahl des richtigen Mittels durchaus keine schwierige sein. Liegt es doch geradezu auf der Hand, daß wenn, sagen wir, eine Reaktion sich am besten um 80° herum vollzieht, Benzol

ein geeigneteres Lösungs- oder Verdünnungsmittel als Äther sein wird, etc. Aber so einfach liegen die Verhältnisse natürlich durchaus nicht immer.

Es ist scheinbar überflüssig erinnern zu wollen, daß das zu lösen nicht chemisch auf das Lösungsmittel einwirken soll. Wenn auch beabsichtigter Weise dieses nicht eintreten wird, kann es dennoch unbeabsichtigt vorkommen. So ist Chloroform ein für Phenylhydrazin häufig gebrauchtes Lösungsmittel. Arbeitet man solche Lösung aber auf, so erhält man, wenn auch das Chloroform ganz säuerfrei war, hernach ein wenig salzsaures Phenylhydrazin in gut ausgebildeten Krystallen. Gerade dieses hat schon zu manchen Irrtümern geführt, weil Phenylhydrazin doch oft zum Nachweis sehr geringer Mengen anderer Körper dient, die man zu dem Zweck mit Chloroform auszusütteln versucht, worauf man zur Lösung Phenylhydrazin setzt.

Weiter sei es gestattet, hier schon darauf hinzuweisen, daß, so wie das salpetrigsaure Amyl (Amylnitrit) mit seiner leichten Löslichkeit in Alkohol beim Diazotieren das in Alkohol unlösliche salpetrigsaure Natrium zu vertreten vermag, vielleicht in vielen Fällen leicht spaltbare organische Ester die Stelle von organischen Salzen der betreffenden Säure, in Gegenwart von Lösungsmitteln, zu vertreten vermögen, wodurch alles Anorganische bei der vorzunehmenden Reaktion ausgeschlossen wird. Auf den Punkt kommen wir später noch zurück.

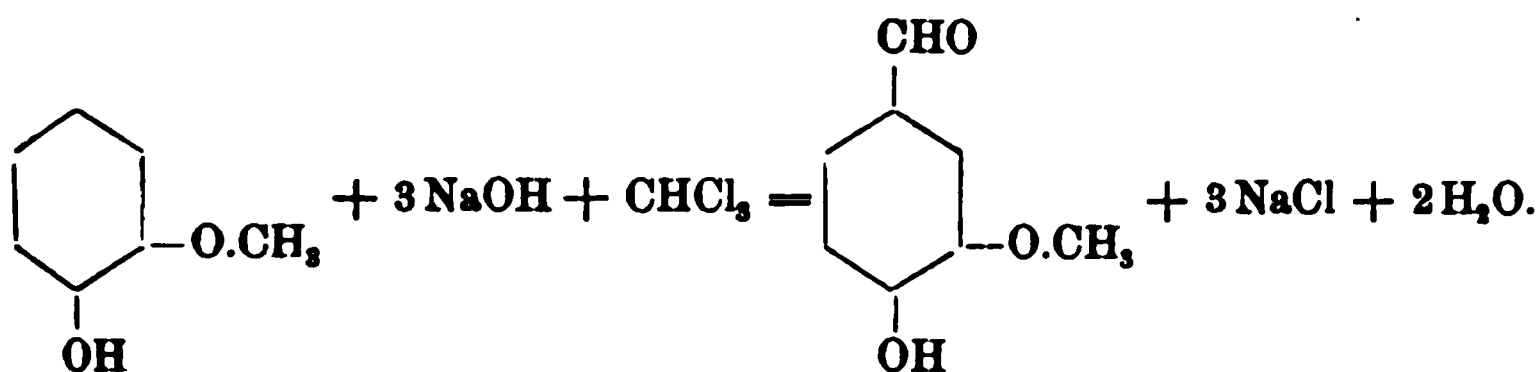
### Art des Lösungsmittels.

Verfolgen wir einmal, um den Wert eines richtigen Lösungsmittels kennen zu lernen, den Gedankengang TRAUBS, der ihn dahin führte, die als solche so brauchbare TIEMANN-REIMERSche Methode zur Synthese aromatischer Aldehyde, die in der von jenen angegebenen Form in vielen Fällen nur 5% Ausbeute giebt, mehr als 20 Jahre später zu einer quantitativen auszugestalten.

Es war also REIMER und TIEMANN selbst, sowie KOPPE und anderen gelungen, mit Hilfe dieser sogenannten TIEMANN-REIMERSchen Reaktion eine große Anzahl von Aldehyden synthetisch herzustellen. Sie erhitzten das die Lösung eines Phenols in gewöhnlicher Natronlauge von wechselndem Gehalt längere Zeit mit Chloroform am Rückflusskühler zum Sieden. Da diese Reaktion, obgleich sie zu technisch höchst wertvollen Körpern führen mußte, technisch unverwertbar blieb, lag nun nur in den schlechten Ausbeuten, indem neben wenig Aldehyd in der Hauptsache sich stets eine große Menge harziger, dunkelgefärbter Produkte bildeten.

Dabei waren sich die Entdecker über den Wert der etwaigen technischen Ausnutzung von vornherein klar. Denn schon 1876 gaben sie in ihrer zweiten Veröffentlichung über die Reaktion bekannt,<sup>1</sup> daß sie mittels ihrer soeben aufgefundenen Methode Vanillin synthetisch dargestellt hätten, und dieses war die erste Synthese desselben. Den Vorgang giebt folgende Gleichung wieder, wobei als Phenol das Oxymethylphenol, d. i. Guajakol angewendet ist.

<sup>1</sup> B. 9. 423 u. 1268—14. 2015. — <sup>2</sup> B. 9. 424.



Technisch brauchbar wurde diese Methode also erst viel später durch RAUB.<sup>1</sup> Er erkannte die Ursache der unbefriedigenden Ausbeute in Folgendem, als er in der mitzuteilenden Weise abzuhelfen wußte, womit denn zugleich die zahlreichen, in der Zwischenzeit gefundenen Synthesen des Vanillins in praktischer Beziehung auf diesem ältesten, in sinnentsprechender Weise ausgebauten Wege wohl überholt worden sind.

Er fand in erster Linie, daß es verfehlt ist, in das Reaktionsgemisch von Phenol, Chloroform und Alkali von Anfang an einen großen Überschuss von Alkali zu bringen, unter dessen Einfluß ein beträchtlicher Teil des Aldehyds verharzen muß, weil Aldehyd doch unter diesen Bedingungen allgemein zur Verharzung neigen. Dem begegnete er dadurch, daß eine Lösung des Phenols und Chloroforms zuerst nur mit Wasser, also ganz ohne Alkali, am Rückflusskühler zum Sieden gebracht wurde. Der siedenden Lösung ließ er dann langsam durch einen Tropftrichter die vorgeschriebene Menge Lauge einfließen. Das Ergebnis dieser Modifikation war schon ein bedeutend befriedigenderes; immerhin bilden sich auch hier noch beträchtliche Mengen von dunkelrot gefärbten Harzen. Es war also auch hier noch nicht die Einwirkung des Alkalis auf die schon gebildeten Aldehyde vermieden.

Weiter ist, wenn man darauf aufmerksam gemacht wird, nicht schwer einzusehen, daß ein prompter Reaktionsverlauf bei der Schwerlöslichkeit des Chloroforms und der ziemlich großen Beständigkeit desselben gegenüber wässrigen Alkalien nicht denkbar ist. Immer wird ein Teil des Alkalis zur Verharzung verbraucht werden, sofern er nicht zur Reaktion mit Chloroform günstigere Verhältnisse antrifft. Auch die relativ hohe Siedetemperatur des Gemisches trägt — bei der ausgesprochenen Neigung der wässrigen Alkalilaugen zur Überhitzung — viel zur Bildung von wertlosen Nebenprodukten bei. Infolgedessen ersetzte nun TRAUB das Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel einfach durch Alkohol und die gewöhnliche Lauge durch eine alkoholische.

Der Erfolg entsprach hierauf den Voraussetzungen. Die Reaktion geht in viel kürzerer Zeit vor sich, die resultierende Lösung ist in der Regel schön gelb, selten eine Nuance dunkler gefärbt, und das daraus abscheidbare Produkt besteht fast ausschließlich aus Aldehyden ohne harzige Beimengungen.

Dieses außerordentlich günstige Resultat ist somit lediglich folgenden Umständen zuzuschreiben:

1. Die Verwendung von Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel begünstigt die leichtere Zersetzung des die Aldehydgruppe liefernden Chloroforms, und gestattet demnach rascher und infolge des niedrigeren Siedepunktes bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, als dies bei Anwendung von Wasser möglich ist.

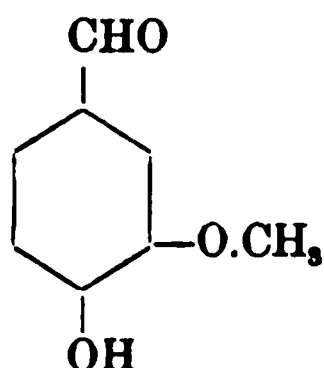
<sup>1</sup> D. R.-P. 80195.

2. Die Anordnung, die alkoholische Alkalilauge in dem Maße Phenollösung zuzuführen, als sie zur Zersetzung des Chloroforms gebraucht wird, bewirkt, daß eine Zersetzung des schon gebildeten Produkts bzw. noch nicht in Reaktion getretenen Phenols, das doch sehr empfindliche Nebengruppen tragen kann, durch das Alkali möglichst vermieden wird.

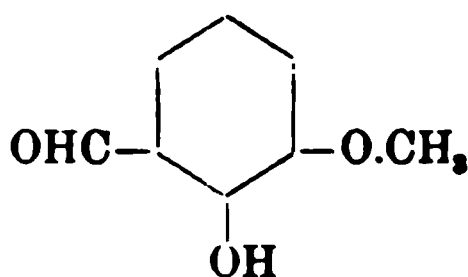
3. Die Alkalimenge kann jetzt erheblich vermindert werden, was eine Verminderung in ähnlichem Sinne wirkt.

4. Können unter den neuen Verhältnissen nicht nur kleine Quantitäten (ehemals<sup>1</sup> durfte eine Menge von 5 g Guajakol nicht überschritten werden), sondern auch solche von mehreren Kilogrammen auf einmal in Anspruch genommen werden. Als Beispiel sei nun die erfolgreiche Überführung von Guajakol in Metamethoxysalicylaldehyd und Vanillin angeführt, welche die technische Verwendung der abgeänderten Methode durch TRAUB zeigen.

10 kg reines Krystallguajakol werden in der zehnfachen Menge Alkohol von 95% gelöst und dann mit 50 kg Chloroform versetzt. Die Lösung erwärmt man zunächst am Rückflusskühler bis fast zum Sieden. Man gibt nun ohne weitere Wärmezufuhr durch eine geeignete Vorrichtung eine alkoholische Lösung von 25 kg Kaliumhydroxyd oder der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd zufließen. Sofort beginnt unter Abscheidung von Chloroform eine lebhafte Reaktion, das Gemisch kommt ins Sieden und verbleibt selbst darin, bis die gesamte alkoholische Lauge zugeflossen ist. Nach Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure wird der Alkohol mit dem flüchtigen Chloroform abdestilliert, um später wieder verwendet zu werden. Aus dem Destillationsrückstand werden Vanillin



und Metamethoxysalicylaldehyd



extrahiert, worauf sie getrennt und gereinigt werden. Hierbei zeigt sich, unter den so veränderten Verhältnissen dieser Aldehydgewinnungsmethode die Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Parastellung gegenüber der Orthostellung bevorzugt, was im angeführten Falle in Rücksicht darauf, daß das Vanillin die Paraverbindung ist, technisch ganz besonders wertvoll ist.

Das folgende Beispiel zeigt uns die Übertragung eines Oxydationsverfahrens, das für die wässerigen Lösungen von mittels Essigsäure in Lösung gebrachten Basen durchaus verwendbar ist, auf in Wasser auch in

<sup>1</sup> B. 14. 2015.

r Salze unlöslicher, aber ersteren hinsichtlich ihrer Struktur nahestehender en. Hierbei kommt an Stelle des Wassers Phenol als Lösungs- und dünnungsmittel zur Anwendung, welches sich als brauchbar erweist. Doch aufhin muß wieder ein anderes Oxydationsmittel, als im ursprünglichen fahren angewandt werden. Aber die Oxydation der in wässriger Lösung it im gewünschten Sinne oxydierbaren Basen wird nunmehr erreicht.

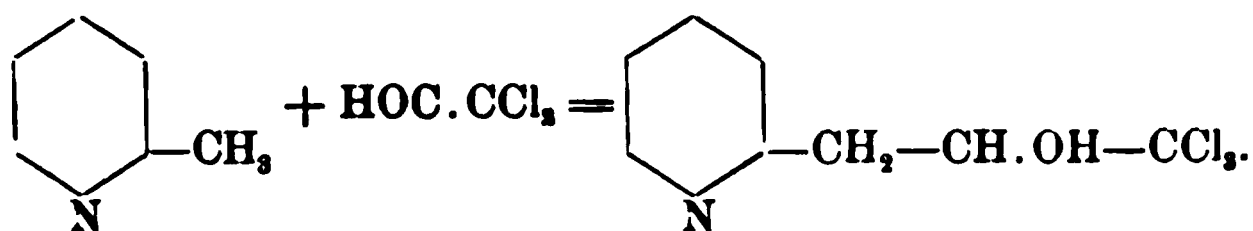
Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle p-Amidodialkylanilin<sup>1</sup> und amidodimethyl-p-toluidin kann man nämlich unter Austritt einer Methylgruppe dem o-Amidodimethyl-p-toluidin wertvolle Farbstoffe gewinnen. Die aktion bietet bei im Wasser löslichen Ausgangsmaterial keine Schwierigkeit. an oxydiert z. B. 19 Teile  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin<sup>2</sup> mit 15 Teilen Amido- nethyl-p-toluidin in wässriger Lösung mit 30 Teilen Kaliumpyrochromat und igsäure, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und zerlegt ihn durch stündiges Kochen mit Salzsäure, worauf man den Farbstoff mit Kochsalz assalzt. Anders liegt also die Sache, wenn die eine der Komponenten oder ide in Wasser kaum löslich oder ganz unlöslich sind, wie das bei den Salzen s Toly- $\alpha_1\alpha_2$ -naphtylendiamins der Fall ist. Diese Schwierigkeit wurde dann urch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Braunstein als Oxy- nionsmittel behoben.

Dadurch gestaltet sich das Verfahren in diesem Falle folgendermaßen: 5 kg o-Amidodimethyl-p-toluidin,<sup>3</sup> 13 kg  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin, 12 kg Koch- alz und 17 kg Braunstein werden in einem emaillierten, im Wasserbade ehenden, mit Rührwerk versehenen Kessel innig gemengt, worauf man 25 kg henol zusetzt. Die Masse ändert bei weiterem Rühren die Farbe und wird chließlich rot. Man heizt nun das Wasserbad an und rührt noch 2 Stunden ei 80—90°. Nach beendeter Farbstoffbildung löst man Phenol und Koch- alz in wenig warmen Wasser und kocht das rohe Reaktionsprodukt mit an- esäuertem Wasser wiederholt aus, worauf man aus den vereinigten Filtraten en Farbstoff aussalzt.

Überhaupt scheinen dem Phenol als Lösungs- und Verdünnungsmittel so iele gute Eigenschaften zuzukommen, daß es eine weit häufigere Anwendung erdiert, als ihm gegenwärtig zu Teil wird.

Während bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Derivate des Anilins anz ungenügende Ausbeuten erhalten werden, werden diese nahezu quanti- tiv, wenn man Phenol als Verdünnungsmittel für das Anhydrid desselben wendet. Löst man z. B.<sup>4</sup> 14 Teile Chloral (Anhydrid) in 9 Teilen Phenol nd läßt in diese Lösung 12 Teile Dimethylanilin einfließen, so krystallisiert ach 24 Stunden das Dimethylparaamidophenyloxytrichloräthan in reichlichster lenge aus.

Nach EINHORN<sup>5</sup> wirken  $\alpha$ -Pikolin und Chloral in molekularer Menge rekt aufeinander unter Bildung von Pyridyltrichloroxypropan.



<sup>1</sup> D. R.-P. 69188. — <sup>2</sup> D. R.-P. 85231. — <sup>3</sup> D. R.-P. 85232.

<sup>4</sup> D. R.-P. 49844 u. 61551. — <sup>5</sup> Ann. 265. 210.

Doch tritt derartige Verharzung ein, daß infolgedessen die beabsichtigte Weiterverarbeitung dieses Körpers zur Pyridylmilchsäure hätte unterbleiben müssen, wenn nicht schließlich die Gegenwart eines passenden Verdünnungsmittels, als welches ihm Amylacetat diente, die Ausbeute aus 100 g Pikolin auf mindestens 125 g salzsaures Pyridyltrichloroxypropan gebacht hätte. 50 ccm  $\alpha$ -Pikolin und 45 ccm Chloral wurden dazu in 175 ccm Amylacetat zur Lösung gebracht und in einem auf 140°—150° erhitzten Bade 10 Stunden unter Rückfluß gebracht. Beim Ausschütteln der erkalteten Lösung mit verdünnter Salzsäure ging dann das Kondensationsprodukt in die wässrige Flüssigkeit über.

Ganz außerordentlich viel wird als Lösungsmittel der Eisessig verwendet. Aber auch die gesamten von uns als Ausschüttelungsmittel genannten, sowie ein großer Teil der Krystallisationsmittel dienen dazu. So gab BISCHOFF<sup>1</sup> zu 90 g Methylmalonsäureester 120 ccm Xylol, und erwärmte das Gemisch alsdann mit 11,5 g Natrium am Rückflußkühler, und das gleiche Verdünnungsmittel verwandte BRÜHL<sup>2</sup>, nachdem die Einwirkung von Natrium auf mit Äther oder Toluol verdünntes Borneol sich als ungenügend erwiesen hatte. Auch verdünnte letzterer<sup>3</sup>  $\beta$ -Methylamidokrotonsäureanilid mit Benzoessäureester, als es zwecks Benzoylierung mit Natronlauge und Benzoylchlorid durchgeschüttelt werden sollte.

PHENANTHREN giebt nach ZETTER<sup>4</sup> verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und PINNER<sup>5</sup> vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigester zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff faßbare Produkte nicht zu erzielen waren.

HOFMANN und GEIGER, MARTIUS, sowie NIETZKY hatten das Amidoazoparatoluol vergeblich aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während NÖLTING und WITT<sup>6</sup>, indem sie die Umlagerung des Diazoamidoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoamidobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper erhielten.

Erwähnt sei, daß Toluol<sup>7</sup> ein passendes Verdünnungsmittel für Phosphoroxychlorid ist.

Eine ganz andere Art der Verdünnung ist die nicht mehr sehr beliebte Zugabe von Sand, Talkum, Infusorienerde, Kochsalz<sup>8</sup> etc. zu Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Infusorienerde kommen aber oft sehr günstige Wirkungen zu, wie wir namentlich beim Sulfieren erfahren werden, die mit der Verdünnung als solcher nichts zu thun haben, sondern wohl auf einer Oberflächenanziehung beruhen.

HEUSLER<sup>9</sup> teilt mit, daß er, nachdem er, um aromatische Diazoamidoverbindungen ohne Gefahr einer Explosion zersetzen zu können, anfangs

<sup>1</sup> B. 24. 1046. — <sup>2</sup> B. 24. 3378. — <sup>3</sup> B. 25. 1873. — <sup>4</sup> B. 11. 169.

<sup>5</sup> Ann. 179. 68. — <sup>6</sup> B. 17. 78. — <sup>7</sup> D. R.-P. 81 264. — <sup>8</sup> B. 27. 2165.

<sup>9</sup> Ann. 260. 228.



trockenen Sand als Verdünnungsmittel angewandt hatte, im flüssigen Paraffin ein weit bequemerer Mittel kennen gelernt habe. Übergießt man z. B. Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge dieses Materials, so löst sich beim Erwärmen die Diazoamido-Verbindung auf, und bei weiterem Erhitzen findet eine durchaus ruhige Stickstoffentwicklung statt.

Schließlich mag noch erwähnt sein, daß manche festen Körper beim Zusammenbringen sich gegenseitig auch ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln verflüssigen. Reibt man z. B., was zuerst BROWN beobachtet hat, gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer oder Menthol zusammen, so erhält man ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Liquidum.<sup>1</sup>

Auch teilt WALLACH<sup>2</sup> mit, daß 2 von ihm dargestellte isomere Oxime, obwohl jedes für sich gut krystallisiert, sich beim Zusammenreiben alsbald verflüssigen und monatelang ölig bleiben.

### Menge des Lösungsmittels.

Wie sehr die Menge des Lösungsmittels, selbst wenn dieses Wasser ist, worauf im allgemeinen gewiß nicht Rücksicht genommen wird, die Ausbeute zu beeinflussen vermag, zeigt folgende Ausbeuteverbesserung.

Glykol wird seit 1880 allgemein nach der bequemen Methode von GEOSHEINTZ<sup>3</sup> durch Kochen von Äthylenbromid mit Pottaschelösung dargestellt, und zwar soll man nach ihm 32 Teile Bromid, 250 Teile Pottasche und 350 Teile Wasser nehmen. Wenn die Darstellung auch allen ihr vorangegangenen Verfahren der Glykolgewinnung vorzuziehen ist und so zur allgemeinen Einführung gelangte, so litt doch auch sie bis 1897 an dem Nachteil sehr schlechter Ausbeuten und blieb Glykol ein ziemlich kostbarer Körper. In diesem Jahre beseitigten HAWARTH und PERKIN<sup>4</sup> dann diesen Übelstand. Die schlechten Ausbeuten der Methode sind nämlich, wie sie fanden, die Folge der Flüchtigkeit des Glykols mit Wasserdämpfen. Ihre Modifikation des Verfahrens beruht deshalb darauf, daß sie in einer verhältnismäßig geringen Menge Wasser große Mengen Äthylenbromid und Kaliumkarbonat sich umsetzen lassen. Sie verfahren dazu so, daß sie zuerst ganz in der bisherigen Art arbeiten, und dann, nach beendeter Umsetzung, also wenn das Äthylenbromid nach längerem Kochen des Gemischs verschwunden ist, neue Mengen von Kaliumkarbonat und Äthylenbromid zu der Glykol enthaltenden Flüssigkeit zufügen, und diese Art zu arbeiten längere Zeit fortsetzen. Hat sich die Mischung so stark mit Kaliumbromid gesättigt, daß es beim Erkalten auskrystallisiert, so filtriert man einfach von dem Salze ab, bevor man neue Mengen der beiden Reagentien hinzufügt. Man kann nun auf diesem Wege mit 1 l Wasser innerhalb 10—14 Tage 1 kg Glykol herstellen, wobei die Ausbeute 50—60 % der theoretisch an ihm möglichen beträgt.

### Lösungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel.

In der Färberei ist lange bekannt gewesen, daß sich manche organischen Farbstoffe in Salzlösungen auflösen, die sich im reinen Wasser kaum oder

<sup>1</sup> *Ar.* 1895. 6. — <sup>2</sup> *Ann.* 262. 340. — <sup>3</sup> *B. Par.* 31. 293. — <sup>4</sup> *B.* 29. R. 287.



überhaupt nicht lösen. So löst sich Purpurin (Trioxyanthrachinon) in siedender Alaunlösung, ja sogar die im Wasser ganz unlösliche Thonerdeverbindung des Farbstoffs, also der Lack dieses Farbstoffs, löst sich in siedender Alaunlösung. Die Löslichkeit des Purpurin in solchen Lösungen findet man wieder in neueren Patenten dazu benutzt, es aus Gemischen von Farbstoffen zu entfernen, indem die ihm beigemischten Farbstoffe diese Löslichkeit dann nicht zeigen. Auch SCHUNCK und RÖMER<sup>1</sup> geben an, daß Purpurin vom Alizarin kaum anders als durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alaunwasser, welches Alizarin kaum löst, getrennt werden kann.

Ebenso ist kalt gesättigte Boraxlösung Lösungsmittel für viele sonst wasserunlöslichen Farbstoffe.

Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher den Farbstoff, der den Namen Santalin führt, völlig aus. Er kann dann aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von PALM<sup>2</sup> her.

LINK<sup>3</sup> hat wohl zuerst Seifenlösungen zum Lösen von Teerölen benutzt, denn er schlug zur Reinigung des Rohnaphtalins schon 1885 vor, dieses in einem mit Rührwerk versehenen Apparat längere Zeit bei 85° mit Seifenlösung zu behandeln, wobei sich die Masse größtenteils löst. Letztere wird in großen Gefäßen durch Zusatz von Wasser auf 50° abgekühlt, das ausgeschiedene centrifugiert und destilliert, worauf das Naphtalin nahezu chemisch rein übergeht und hernach zu einer blendend weißen Masse erstarrt.

Praktisch wichtig ward ferner, daß, nachdem FRÄNKEL<sup>4</sup> den hohen Desinfektionswert der zu jener Zeit für im Wasser ganz unlöslich geltenden Steinkohlenteerkresole konstatiert hatte, die Beobachtung gemacht wurde, daß diese Kresole in stark alkalischen Seifenlösungen löslich sind, was zur Herstellung von Lysol,<sup>5</sup> Kreolin, Sapokarbol etc. führte.

Die Vermeidung des Nachteils der starken Alkalität der Seifenlösungen ist hernach auch erreicht worden, indem es sich herausgestellt hat, daß die Kresole auch mittels salicylsauren<sup>6</sup>, oder besser kresotinsauren Natriums in neutrale wässrige Lösungen zu bringen sind. Das Solveol<sup>7</sup> ist die Lösung von Kresolen in kresotinsaurem Natrium, das Solutol<sup>8</sup> die Lösung von Kresol in Kresolnatrium. In ganz besonderem Maße sollen aber wässrige Lösungen der Alkalisalze der Phenylxylyläthansufosäuren<sup>9</sup> die Eigenschaften haben, Teeröle, sowie Kresole und deren Homologe lösen zu können.

Bei der vielfachen Verwendung, die das Phenylhydrazin findet, sei darauf hingewiesen, daß auch diese im Wasser doch ganz unlösliche Verbindung zu den in Salzlösungen löslichen gehört.

So teilt OTTO<sup>10</sup> mit, daß, wenn man zu einer Lösung von nicht zu wenig naphtylsulfinsaurem Alkali Phenylhydrazin fügt, sich dieses beim Schütteln sofort auflöst, und eine Flüssigkeit entsteht, die sich in jedem Verhältnis mit Phenylhydrazin mischen läßt. Dieser Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser kein Phenylhydrazin ausscheidet, läßt sich das Phenylhydrazin,

<sup>1</sup> B. 10. 551. — <sup>2</sup> Z. A. 22. 324. — <sup>3</sup> D. R.-P. 35168.

<sup>4</sup> Zeitschr. f. Hygiene 6. 521. — <sup>5</sup> Ar. 1891. 197. — <sup>6</sup> D. R.-P. 57842.

<sup>7</sup> Deutsche med. Wochenschr. 18. 841. — <sup>8</sup> Pharmaceut. Centralhalle 34. 655.

<sup>9</sup> D. R. P. 72101. — <sup>10</sup> B. 27. 2131.

welches, wenn es sich in Wasser suspendiert befindet, leicht mit Äther ausgeschüttelt werden kann, durch diesen nur äufsert schwer wieder entziehen. Gleiches Verhalten zeigt Phenylhydrazin gegenüber Seifenlösungen und solchen von salicylsaurem Natrium. Will man also Phenylhydrazin nicht in der üblichen Weise in alkoholischer oder ätherischer Lösung anwenden, obgleich es trotzdem gelöst sein soll, so mag man auf diesem Wege zu seinem Ziele gelangen können.

Auch viele Eiweißstoffe sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs sind in reinem Wasser nicht löslich, können aber mittels Kochsalzlösung und ähnlichen Salzlösungen in Lösung gebracht werden. Von all diesen Salzlösungen scheint nach neueren Erfahrungen die des Natriumbisulfits hervorragend brauchbar zu sein, weil es besonders aus pflanzlichem Rohmaterial Eiweißstoffe sehr reichlich extrahiert. Sollte das vielleicht damit zusammenhängen, daß es auf die in den Eiweißstoffen anzunehmenden Aldehydgruppen wirkt, indem es sich an diese addiert, und so wasserlösliche Verbindungen von ihm mit Eiweiß entstehen?

Es sei zum Schluß darauf hingewiesen, daß diese Verhältnisse sich nicht nur bei organischen und organisierten Körpern finden, sondern daß ähnliches von der anorganischen Chemie her bekannt ist. Löst sich doch das im Wasser unlösliche Bleisulfat reichlichst in Natriumacetatlösung.

### Weitere Extraktionsmittel.

Nach BERINGER<sup>1</sup> sind, namentlich zum Extrahieren von Farbstoffen aus Pflanzen, allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton oder Gemischen wie Wasser und Glycerin, etc. die Ketone, welche oberhalb 79° sieden, wie Methylketon, Äthylbutylketon, Valeron etc. bei weitem überlegen.

Eine sehr häufig vorkommende Aufgabe ist das Extrahieren von Fett aus den allerverschiedensten Substanzen. Dabei verfährt man fast immer so, daß das Material getrocknet, und alsdann in irgend einem Apparat mit Äther extrahiert wird. Der am meisten im Gebrauch befindliche Extraktionsapparat ist der ganz vorzügliche von SOXLEHT angegebene, den nebst einem Kugelhühler die Abbildung zeigt. Für grössere Extraktionen hatte Verfasser sich ihn aus Kupfer anfertigen lassen. Er hat 4 l Fassungsraum und ist innen verzinkt. Seine untere Öffnung wird, ganz wie beim gläsernen Apparat, mittels eines Korkes auf einem grossen Rundkolben befestigt. Den Verschluss bildet ein mit fliegenden Muttern festziehbarer Deckel, der in der Mitte eine Öffnung hat, auf die ebenfalls mittels Kork ein gewöhnlicher Kühler als Rückflusshühler aufgesetzt wird. Damit das zu extrahierende Material nicht den Abflus verstopft, kommt auf den Boden des metallenen Apparates ein Drahtnetz, über dieses Watte, und dann nochmals ein Drahtnetz. Zur Vermeidung des Springens des Glaskolbens

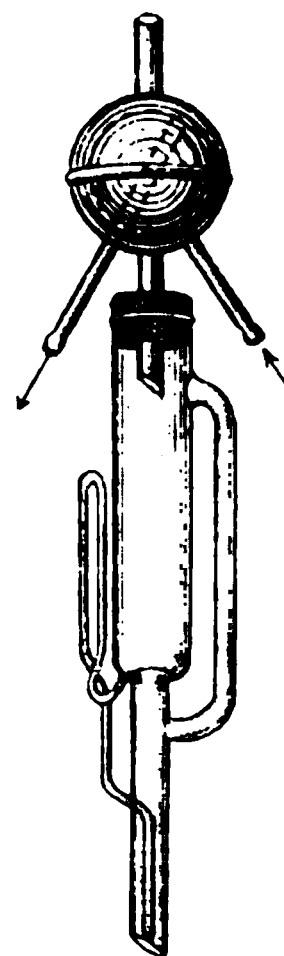


Fig. 72. Extraktionsapparat nach SOXLEHT mit Kugelhühler.

<sup>1</sup> D. R.-P. 104106.

während des langen Erhitzens, kommt er in ein Bad. Als Verfasser so auf einmal einige Kilo Thee mit Wasser extrahierte, diente als Wärmequelle ein bei  $170^{\circ}$  etwa siedendes Chlorcalciumbad, mit dessen Hilfe sich ein müheloses, tagelanges Extrahieren bewerkstelligen ließ.

Hinsichtlich des Extrahierens von Fett ist zu bemerken, daß, wenn man Fett aus Fleisch etc. quantitativ extrahieren will, man das getrocknete Fleisch mit trockenem Äther ausziehen muß, weil nasser Äther auch noch manches andere löst, das sonst schließlich mitgewogen wird. In solchen Fällen hat man dann statt der Reinfett- eine „Rohfett“-Bestimmung<sup>1</sup> gemacht.

Das absolut quantitative Extrahieren von völlig trockenem feingepulvertem Fleisch, Kasein etc. gelingt übrigens erfahrungsgemäß nicht. So hat ARGUTINSKY<sup>2</sup> trockenes Fleisch oft eine Woche mit Äther extrahiert. Zwar erhält man bereits am ersten Tage den größten Teil des Fettes, und der Ertrag der Extraktion am zweiten Tage beträgt kaum  $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{30}$  des ersten, doch bleibt auch am dritten und vierten Tage nach Abdunstung des Äthers immer etwas Fett im Rückstand, welches erst am fünften und sechsten Tage wenige Milligramme beträgt. Dann muß man wohl aufhören, denn auch nach noch weiter fortgesetzter Extraktion gelang es nie, den Äther frei von jeglichem Rückstand zu erhalten. Verfasser hat die gleiche Erfahrung mit bestens getrocknetem und gepulvertem Kasein gemacht.

Weit vorteilhafter als den bis jetzt fast allein in Verwendung befindlichen Äther wird man aber für alle nicht quantitativen Fettextraktionen das Aceton benutzen. Lassen wir den Patentinhaber Viss<sup>3</sup> selbst die Gründe dafür angeben. Er weist darauf hin, daß, während das Entfetten und Entwässern von Stoffen meist so erfolgt, daß man den Stoffen erst das Wasser mittels Alkohol und dann das Fett mit Äther entzieht, man sich deshalb hierzu viel besser des Acetons bedient, weil man dann statt zweier Lösungsmittel nur eins braucht.

Dabei bietet die Benutzung des Alkohols noch den Nachteil, daß die Wiedergewinnung eines hochprozentigen Spiritus, wie er für die Entwässerung unbedingte Notwendigkeit ist, hernach nicht durch einfache Destillation sondern nur unter Verwendung eines Rektifikationsapparats erreichbar ist. Im Laboratorium muß die Kalkmethode heran.

Aceton dagegen mischt sich mit Wasser, ist gleichzeitig ein ausgezeichnetes Fettlösungsmittel, und kann aus seinen wässerigen Lösungen durch eine einfache Destillation in einem Zustande zurückgewonnen werden, der seine sofortige Wiederverwendung zum Entwässern und Entfetten gestattet.

Demnach gestaltet sich die Entwässerung und Entfettung von Eiweißstoffen z. B. nach Viss derart, daß man frischgefälltes und abfilteriertes Kasein in einen Extraktionsapparat bringt, in dem das Kasein so lange mit Aceton warm oder kalt extrahiert wird, bis eine Probe fettfrei ist, und nur noch einen geringen Wassergehalt zeigt. Wer wie Verfasser solches frischgefüllte Kasein öfters nach der bisherigen Methode mit Alkohol und Äther zu entwässern und zu entfetten gehabt hat, wird die Neuerung ganz zu würdigen wissen.

<sup>1</sup> Z. B. 35. 566. — <sup>2</sup> P. Ar. 55. 351. — <sup>3</sup> D. R.-P. 98911. (1898).

## Organische Lösungsmittel und anorganische Körper.

Häufig hat man Lösungen anorganischer Körper auf organische Flüssigkeiten namentlich alkoholische Lösungen, wirken zu lassen.

Man wähle, wenn es sich um anorganische Salze handelt, da ihre wässerigen Lösungen meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, hierzu womöglich solche Salze, die in Alkohol löslich sind.

Statt Brom- oder Jodkalium nehme man das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfocyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche von TSCHERNIAC<sup>1</sup> zuerst empfohlene Baryumsalz einen trefflichen Ersatz. Auch Chlorkupfer, Chlorblei und essigsaures Blei sind z. B. in Alkohol gut löslich, und GABRIEL<sup>2</sup> reinigte unreines Äthylmercaptophthalimid so, daß er zur heißen alkoholischen Lösung eine heiße alkoholische Lösung von Bleizucker, welche mit etwas Eisessig geklärt war, gab, worauf die unlösliche Mercaptan-Bleiverbindung ausfiel. Eine den erwähnten Salzen entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein; vielleicht eignet sich das kaum untersuchte Cyancalcium dazu.

RINNE beobachtete<sup>3</sup> bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, daß bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol  $C_3H_5CN + C_2H_5O$  sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand  $C_3H_5CN + 3C_3H_5O$ , eine Beobachtung, die bis jetzt ganz vereinzelt geblieben zu sein scheint.

Schon im Eingange dieses Abschnitts wies Verfasser darauf hin, daß es vielleicht in manchen Fällen möglich ist, das anorganische Salz einer Säure durch einen leicht spaltbaren Ester derselben zu ersetzen, wie es sich bei der Darstellung von Diazokörpern der Fettreihe (siehe dort) mit Amylnitrit in alkoholischen Lösungen doch ganz vortrefflich bewährt. Abgesehen von diesem Falle ist das Feld noch als so gut wie ganz unangebaut zu betrachten. Aber Versuche, ob sich nicht auf diesem Wege manches erreichen läßt, was jetzt Schwierigkeiten macht, mögen doch nicht unlohnend sein.

Weiter war schon im Kapitel Krystallisation die Rede davon, daß Methylalkohol im großen Ganzen als Lösungsmittel in der Mitte zwischen Wasser und gewöhnlichem Äthylalkohol steht, und so ist Methylalkohol, wenn Lösung anorganischer Salze in Betracht kommt, meist weit geeigneter als Äthylalkohol. Schon Seite 110 finden wir die Zahlen angegeben, welche zeigen, wie viel besser er Ammoniak, Cyankalium, Jodkalium, Quecksilbercyanid löst, und gerade seine bessere Lösungsfähigkeit für Cyankalium scheint mir für die Herstellung vieler Cyanide, die durch Umsetzung der betreffenden Bromverbindungen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erfolgt, von großem Interesse. Wir fahren hier nun in den Angaben LOBRY DE BRUYNS,<sup>4</sup> den Methylalkohol betreffend, fort.

Die Löslichkeit von Natrium in Methylalkohol, oder genauer ausgedrückt von Natriummethylat in ihm ist erheblich größer, als jene von Natriumäthylat in Äthylalkohol. Man kann mit Methylalkohol bequem Lösungen bekommen, welche 0,1 bis 0,125 g Natrium im ccm enthalten. Die methylalkoholischen

<sup>1</sup> B. 16. 348. — <sup>2</sup> B. 24. 1112. — <sup>3</sup> B. 6. 389. — <sup>4</sup> B. 26. 268.

Lösungen, selbst wenn sie sehr konzentriert sind, haben vor den äthylalkoholischen auch den großen Vorzug, daß sie sich an der Luft nicht bräunen. Doch muß hierzu bei der Darstellung das Berühren mit organischen Körpern z. B. Korken, vermieden werden. Der Methylalkohol muß beim Zufügen des Natriums erst abgekühlt, später erwärmt werden. Solche Lösungen sind dann nach 6 Monaten noch unverändert, selbst ihr Titer zeigt nach dieser Zeit noch keine Abweichung.

Aus dem verschiedenen Verhalten der zwei konzentrierten Alkylatlösungen dem Sauerstoff der Luft gegenüber geht hervor, daß Natriumäthylat leichter oxydiert wird, (sein Alkoholgehalt leichter in Aldehyd übergeht), daß es also stärker reduzierende Eigenschaft besitzt als Natriummethylat, was bei der Reduktion von Nitroverbindungen von Interesse ist.

Während Chlor auf Äthylalkohol aufs heftigste einwirkt, indem beim Einleiten in 50 ccm von ihm die Temperatur nach 9 Minuten seinen Siedepunkt erreichte, war die des Methylalkohols nach 12 Minuten erst um 8° gestiegen. Methylalkohol löst bei 0° 27 % bei —11,5° 42 % Chlor.

Fügt man zu 10 ccm Äthylalkohol 0,5—1 ccm Brom, so treten starke Erwärmung und Aldehydgeruch auf. Beim Methylalkohol ist unter gleichen Umständen keine Einwirkung bemerkbar. Man kann auch größere Mengen Brom zu Methylalkohol gießen, wenn man nur für Abkühlung Sorge trägt. Eine Mischung, die 61,7 % Brom enthielt, zeigte nach 78 Tagen noch einen Gehalt von 57 % Brom.

Jod wird von beiden Alkoholen in ziemlich gleichen Mengen gelöst. Es wirkt auf Äthylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht meßbar ein.

Die Hygroskopizität des Methylalkohols ist etwas größer als die des Äthylalkohols. Unter gleichen Bedingungen waren an der Luft 150 ccm Methylalkohol in 24 Stunden bis auf 73 verdunstet und hatten 4,5 g Wasser absorbiert. Von 150 ccm Äthylalkohol waren noch 105 vorhanden, welche 3,4 g Wasser enthielten.

Indem Methylalkohol auch Hydroxylaminchlorhydrat löst, kamen BAMBERGER und RENAUD<sup>1</sup> folgender Art zu einer Lösung von freiem Hydroxylamin in ihm. Sie lösten nämlich 3,55 g scharfgetrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methylalkohol, und gaben zur Lösung unter Eiskühlung eine konzentrierte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat, welche aus 3,7 g Metall hergestellt war.

Im vorangehenden Abschnitte besprochene Lösungsmittel etc. und gelöste Substanzen etc.

Aceton S. 144.

Äther S. 140.

Äthylalkohol S. 145.

Alaunlösung S. 142.

Aldehyde, aromat. S. 136.

Alizarin S. 142.

Amidoazotoluol S. 140.

Amidodialkylanilin S. 139.

Amidodimethyltoluidin  
S. 139.

Amylacetat S. 140.

Amylnitrit S. 136.

Anilin S. 139.

Bariumsulfocyanat S. 145.

Benzoesäureester S. 140.

Bleiacetat S. 145.

Bleichlorid S. 145.

Boraxlösung S. 142.

Borneol S. 140.

| Bromnatrium S. 145.

Chloralhydrat S. 139.

Chlorkohlenstoff S. 140.

Chloroform S. 136.

Diazoamidotoluol S. 140.

Eisessig S. 140.

Essigester S. 140.

<sup>1</sup> B. 28. 1683.

<i>Eiweiß</i> S. 143.	<i>Natriumphenylxylyl- äthansulfonat</i> S. 142.	<i>Phenanthren</i> S. 140.
<i>Fett</i> S. 143.	<i>Lysol</i> S. 142.	<i>Phenol</i> S. 138.
<i>Fleisch</i> S. 144.		<i>Phenylhydrazin</i> S. 136.
<i>Glykol</i> S. 141.	<i>Menthol</i> S. 141.	<i>Pikolin</i> S. 139.
<i>Guajakol</i> S. 136.	<i>Methylalkohol</i> S. 145.	<i>Purpurin</i> S. 142.
<i>Hydroxylamin</i> S. 146.	<i>Methylamidokrotonsäure- anilid</i> S. 140.	<i>Pyridyltrichlorid</i> S. 139.
<i>Infusorienerde</i> S. 140.	<i>Methylmalonsäureester</i> S. 140.	<i>Sand</i> S. 140.
<i>Jodnatrium</i> S. 145.	<i>Methoxybenzaldehyd</i> S. 138.	<i>Sandelholz</i> S. 142.
<i>Kasein</i> S. 144.		<i>Santalin</i> S. 142.
<i>Kampher</i> S. 141.	<i>Naphtalin</i> S. 142.	<i>Schwefelkohlenstoff</i> S. 140.
<i>Kreolin</i> S. 142.	<i>Naphtylendiamin</i> S. 139.	<i>Seifenlösung</i> S. 142.
<i>Kresol</i> S. 142.	<i>Natriumbisulfit</i> S. 143.	<i>Talkum</i> S. 140.
<i>Kupferchlorid</i> S. 145.	<i>Natriummethylat</i> S. 145.	<i>Teeröle</i> S. 142.
<i>Lösung von</i>	<i>Natriumnitrit</i> S. 136.	<i>Toluidin</i> S. 140.
<i>Natriumkresotinat</i> S. 142.	<i>Oxime</i> S. 141.	<i>Tolynaphtylendiamin</i> S. 139.
<i>Natriumnaphtylsulfinat</i> S. 142.	<i>Paraffin</i> S. 141.	<i>Vanillin</i> S. 137.
<i>Natriumsalicylat</i> S. 142.		<i>Xylol</i> S. 140.

## Molekulargewichtsbestimmungen.

*Grundlagen der Methoden.*

*Anwendung der verschiedenen Methoden.*

*Verfahren von Hofmann: Anwendung der Luftleere.*

*Verfahren von V. Meyer: Luftverdrängung.*

*Verfahren von Beckmann: a) Gefriermethode.  
b) Siedemethode.*

Man führt zur Zeit Molekulargewichtsbestimmungen aus:

- a) mittels Bestimmung des spezifischen Gewichts der Körper im Gaszustande (ehemals Dampfdichtebestimmung genannt).
- b) mittels der Methode der Gefrierpunktserniedrigung.
- c) mittels der Methode der Siedepunktserhöhung.

Von den zahlreichen Ausführungsarten, die für die Bestimmung der Dampfdichte, also der Methode a, im Laufe der Jahre angegeben worden sind, führen wir nur noch die zwei an, welche in ihrer Art nicht mehr übertroffen worden sind, nämlich die HOFMANNSche, die mit der TORICELLI-schen Lehre zu arbeiten gestattet, und das VICTOR MEYERsche Luftverdrängungsverfahren. Weitere Methoden kommen gegenwärtig nicht mehr in Betracht, und wenn wir in der vorigen Auflage noch drei andere, im Anschluß an die damaligen Anschauungen von VICTOR MEYER<sup>1</sup> über diesen Punkt wiedergegeben haben, so können wir diese nunmehr fortlassen.

<sup>1</sup> B. 15. 2777.



## Die Grundlagen der drei Methoden.

a) Die Gasdichtebestimmungsverfahren gehen auf das BOYLE-MARIOTTESche Gesetz zurück. Diesem zufolge verhalten sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. Das ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viele Moleküle vorhanden sind. Folglich findet man das Molekulargewicht aller unzersetzt gasförmigen Substanzen, wenn man das spezifische Gewicht ihrer Gase mit dem des Wasserstoffgases, dessen Gewicht man gleich 1 setzt, vergleicht. Da aber, wenn man das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 setzt, sein Molekulargewicht gleich 2 ist, weil das Molekül Wasserstoff aus zwei einzelnen Atomen H besteht, muß man, um die Molekulargewichte vergleichen zu können, die durch Vergleichung mit dem Wasserstoffgas gefundenen spezifischen Gewichte der Gase mit 2 multiplizieren. Die spezifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Temperatur konstanten Gase findet man ganz einfach durch direkte Wägung, mit der also, wenn man sie mit 2 multipliziert, auch zugleich ihr Molekulargewicht festgestellt ist. Da wir aber keine Wagen besitzen, welche heisse, mit den Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefäße direkt zu wägen gestatten, so muß für alle bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmigen Körper, die aber durch Erwärmen unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, die direkte Wägung durch etwas anderes ersetzt werden. Diesem Zwecke dienen somit die gesamten in Vorschlag gekommenen Methoden der Dampfdichte, welche allesamt das durch direkte Wägung im Gaszustande nicht feststellbare spezifische Gewicht der Substanzen durch Rechnung zu finden ermöglichen.

b u. c) Die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung beruht auf dem „osmotischen Druck“; nämlich darauf, daß in einem Lösungsmittel befindliche Moleküle einer gelösten Substanz das Bestreben haben, sich in dem Lösungsmittel ganz gleichmäÙig zu verteilen, gerade so, wie sich Gase in dem Raume, in dem sie sich befinden, völlig gleichmäÙig ausbreiten, so daß die GröÙe der Moleküle hinsichtlich des osmotischen Drucks keine Rolle spielt, sondern hierfür nur ihre Anzahl in Betracht kommt.

Die Gefrierpunktmethode gründet sich nun speziell auf Folgendem: Erstens gefrieren Lösungen bei niedrigerer Temperatur als das Lösungsmittel für sich allein gefriert. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Gefrierpunktserniedrigung genau der Konzentration der Lösung. Drittens wird der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmte Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag herabgedrückt, ganz gleich wie diese Moleküle an sich beschaffen sein mögen, ganz gleich also, um es anders auszudrücken, welche Substanz auch in Lösung gebracht ist. Es ist wohl kaum nötig hervorzuheben, daß mit diesem Lösen keine chemische Einwirkung der Substanzen aufeinander verbunden sein darf.

Die Siedepunktmethode beruht auf den gleichen, soeben für die Gefrierpunktmethode mitgeteilten Prinzipien, nur in entsprechender Weise auf sie übertragen. Also erstens sieden Lösungen höher als das lösende Mittel allein siedet. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Siedepunktserhöhung genau der Konzentration der Lösung.



Drittens wird der Siedepunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmt Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag erhöht ganz unabhängig von der Beschaffenheit dieser Moleküle an sich.

### Anwendung der Methoden.

Von den 5 Methoden, die wir nunmehr beschreiben werden, ist ohne Zweifel das **HOFMANN'sche** Verfahren das komplizierteste, aber es erfordert ganz wie das recht bequeme von **VICTOR MEYER** sehr wenig Substanz. Beide haben den großen Nachteil, überhaupt nur für unzersetz flüchtige Körper brauchbar zu sein, während die Gefrier- und Siedepunktmethoden nur die Löslichkeit des zu untersuchenden Körpers in einem für ihn indifferenten Lösungsmittel verlangen.

Die Siedemethode hat vor der Gefriermethode den Vorzug, das in kalten Lösungsmitteln zu schwer lösliche Substanzen sich nach ihr noch oft mühelos untersuchen lassen. Weil aber die Siedepunktkonstanten kleiner sind als die Gefrierpunktkonstanten, geben bei ihr die ungenauen Ablesungen am Thermometer zu größeren Ungenauigkeiten Veranlassung, als bei der Gefriermethode. Letztere wird deshalb für schon in der Kälte im Lösungsmittel leicht lösliche Substanzen wo größere Genauigkeit notwendig ist, in Anwendung bleiben, wenn auch ihre Ausführung mehr Aufmerksamkeit als die Siedemethode erfordert.

### Methode von A. W. Hofmann<sup>1</sup> zur Gasdichtebestimmung im luftverdünnten Raume.

Man füllt eine etwa 1 m lange Glasröhre, deren eines Ende man von der Lampe zugeschmolzen hat, mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber

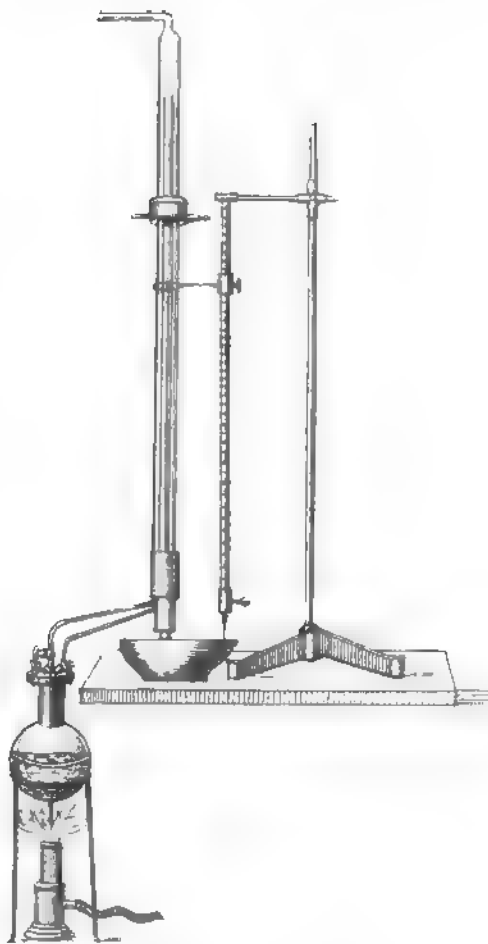


Fig. 73. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach **HOFMANN**.

<sup>1</sup> B. 1. 198 u. 9. 1904.

um, so daß man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 cm h und bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand. Dabei ist vorausgesetzt, daß, wie es das Verfahren durchaus verlangt, Röhre sowohl wie Quecksilber völlig rein<sup>1</sup> und trocken sind. Alsdann bringt man die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen in die Röhre, in der das Fläschchen in die Höhe steigt, und umgibt diese mit einem Mantel, welcher oben in ein rechtwinkelig abgebogenes Rohr endigt. Der Dampf der als Heizflüssigkeit dienenden Materialien tritt unten ein (Fig. 73), und was sich kondensiert läuft in den Siedekolben zurück: etwaige Dämpfe können oben durch das Rohr entweichen. Sobald die Substanz in den gasförmigen Zustand übergeht, drückt sie das Niveau des Quecksilbers herab. Nachdem dieses stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf die Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuchs einnahm. Um dieses Volumen in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen und das so erhaltene Quecksilbervolum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wiegen. Der Quotient des Gewichts in Gramm durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Kubikcentimetern.

Die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des in der Schale befindlichen Quecksilbers ist bestimmt, und das bei der Temperatur des Heizdampfes festgestellte Volumen wird auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Dies geschieht nach folgender Formel, welche das spezifische Gewicht des Dampfes auf Wasserstoff gleich 1 berechnet angiebt.

$$D = \frac{760 (1 + 0,00365 t') p}{V \cdot 0,0012934 \cdot B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0,00018 t} - \left( \frac{b'}{1 + 0,00018 t''} + \frac{b''}{1 + 0,00018 t'} + s \right).$$

Es ist hierbei

$D$  = das gesuchte spezifische Gewicht.

$V$  = das Volumen des Dampfes bei  $t'$ .

$t$  = die Zimmertemperatur.

$t'$  = die Dampftemperatur.

$t''$  = die mittlere Temperatur der kalten nicht vom Dampf bespülten Quecksilbersäule.

$p$  = das Gewicht der angewandten Substanz.

$b$  = der auf 0° reduzierte Barometerstand.

$b'$  = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels.

$b''$  = Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels bei der Versuchstemperatur  $t'$ .

$s$  = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei der Dampftemperatur  
0,00018 ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers.

<sup>1</sup> Quecksilber reinigt man am bequemsten durch Destillation im luftleeren Raum in dem von KERSTEN, *Zeitschrift für Instrumentenkunde*. 1888. 136. angegebenen Apparate.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern  
(nach REGNAULT).

Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.
100°	0,75	180°	11,00	260°	96,73
120°	1,53	200°	19,90	280°	155,17
140°	3,06	220°	34,70	300°	242,15
160°	5,90	240°	58,82	320°	368,73

**Methode von Viktor Meyer  
zur Gasdichtebestimmung durch Luftverdrängung.**

Denkt man sich<sup>1</sup> ein Gefäß von der in der Fig. 74 wiedergegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Kautschukpfropfen, an dessen Stelle später ein Hahn getreten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur konstant werden. Es wird also aus der Abflußröhre *a* bei *f* keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, daß über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung *f* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *f* eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, der Hahn *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt daß die Temperatur hoch genug ist, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei *f* austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäßes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, daß der Dampf nur den unteren Teil des Gefäßes erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

Der spezielle Apparat<sup>2</sup> hat dann folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr *a* ist so eng wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, daß ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparats *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäß von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4—6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäß in einen Glaskolben eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm faßt, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Toluol (Sdp. 111°), Xylol (Sdp. 140°), Anilin (Sdp. 183°), Äthylbenzoat (Sdp. 213°), Amylbenzoat (Sdp. 262°),  $\alpha$ -Naphthylamin (Sdp. 300°) und Diphenylamin (Sdp. 310°). Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückfluß ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

<sup>1</sup> B. 11. 1867. — <sup>2</sup> B. 11. 2254.

Für Temperaturen über  $310^{\circ}$  hält man eiserne, unten zugese- Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätig,<sup>1</sup> in welchem etwas As (Sdp.  $335^{\circ}$ ), Antrachinon (Sdp.  $368^{\circ}$ ) und Schwefel (Sdp.  $444^{\circ}$ ) allemal parat gehalten werden. Für noch höhere Temperatur (518

eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid ches man, weil es nicht luftbeständig ist mäßig frisch bereitet, indem man rote phor und Schwefel im Verhältnis vo 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und dukt ohne Reinigung verwendet.

Für noch höhere Temperaturen, ( bei organischen Substanzen wohl ka kommen werden, dient ein Bad von g zenem Blei.<sup>2</sup>

Die Ausführung der Dampfdicht mung beginnt damit, das Glasgefäß *b*, Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, Dampfmantel einzuführen. Auf dem B 'Gefäßes hat man, wie bereits erwähn: Asbest, Sand oder wohl auch Quecks bracht. Das Entbindungsrohr *a* läßt einer Wanne unter Wasser münden, d Öffnung des Glasapparats trägt als V. die MAHLMANN'sche Fallvorrichtung,<sup>4</sup> darinbesteht, daß sich oben im H: Apparats, wenige Centimeter unter dem ein Glashahn mit sehr weiter Durch befindet, welche das Eimerchen bequem j kann. In den kleinen Raum zwischen C und Stopfen wird die abgewogene Subst dem Konstantwerden der Temperatur j und durch Drehung des Hahnes wird daß sie in das Gefäß stürzt. Darau man sogleich eine bereits in der Wan stehende, mit Wasser gefüllte graduirt wie sie für Stickstoffbestimmungen die die Mündung des Entbindungsrohrs. N:

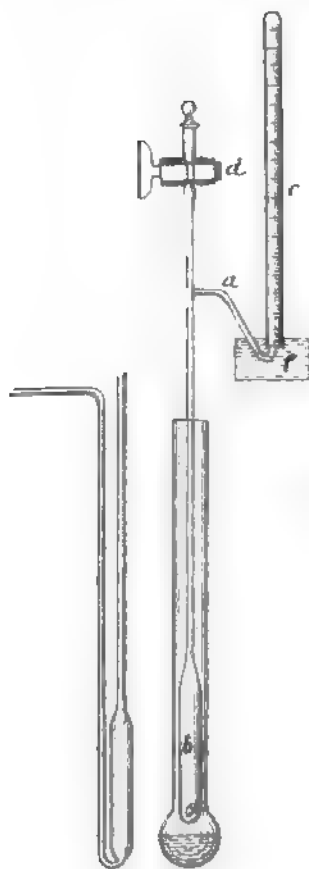


Fig. 74. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach V. MEYER.

<sup>1/4</sup> Minute verdampft die Substanz un in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmeng Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den stellt die Meßröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cyli daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohrs gleich steht, li einiger Zeit das Luftvolumen ab, notiert Barometerstand und Temper Wassers im Cylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der die sich aus der Formel

<sup>1</sup> B. 17. 1335.

<sup>2</sup> Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für Dampfdichtebestimmung schon von HITZT (Pogg. Ann. 126. 193) her.

<sup>3</sup> B. 11. 2255. — <sup>4</sup> Z. P. 1. 157.

$$D = S \frac{(1 + 0,003665 t) \cdot 587780}{(B - w) \cdot V}$$

ergibt.

Es ist hierbei:

$S$  = Gewicht der angewandten Substanz.

$B$  = der auf  $0^\circ$  reduzierte Barometerstand.

$w$  = Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur  $t$ .

$V$  = das gemessene Luftvolum.

$t$  = die Temperatur des Zimmers bzw. des Wassers im Cylinder.

Das Abwägen der zu untersuchenden Körper geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäßes in den Apparat stürzen läßt. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit großer Leichtigkeit folgendermaßen:<sup>1</sup> Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daß dieselbe etwa  $\frac{2}{3}$  damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, daß die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läßt sich mittels eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Anwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. MEYER wegen der überaus großen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtbestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

Bei Körpern, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäß  $b$  (Fig. 74) vor dem Versuche an Stelle der Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittels einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich solcher Gefäße, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr<sup>2</sup> tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Zur Darstellung von sehr reinem Stickstoff in großen Mengen verfährt man nach BERTHELOT und RECOURA<sup>3</sup> am besten so, daß man den Sauerstoff der Luft zunächst durch metallisches Kupfer und Ammoniak und hernach völlig durch Kupferchlorür absorbiert. Solcher Stickstoff wird durch den elektrischen Funken in keiner Weise beeinflusst.

## Methoden von Beckmann zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode und nach der Siedemethode.

### Das Thermometer.

Für beide Bestimmungsarten werden besondere, von BECKMANN für den Zweck angegebene Thermometer verwendet. Sie gestatten, sie für jede Temperatur, die bei diesen Bestimmungen vorkommt, benutzen zu können. Dabei

<sup>1</sup> B. 23. 133. — <sup>2</sup> B. 21. 688. — <sup>3</sup> B. 26. R 173.

umfaßt die eigentliche Teilung nur etwa 5 bis 6 Grade, die ihrerseits in hundertstel Grade geteilt sind. Da die Länge jedes Grades etwa 4 cm beträgt, so kann man, indem man die Skala mit der Lupe abliest, noch die zehntel der hundertstel Grade ablesen, und so ein tausendstel Grad noch mit Sicherheit schätzen. Erreicht wird dieses dadurch, daß oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäß angeschmolzen ist, in dem sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet, wie wir es auf der Abbildung 75 sehen. Den in der Erweiterung befindlichen Quecksilbervorrat kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels  $t^0$ , der Wert in Gradern der Erweiterung  $a=t'$ , und der Punkt Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht  $=t''$ , so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur  $t+t'+t''$ , und klopfe das herausfallende Quecksilber ab.



Fig. 75. Birnförmiges Reservegefäß des Thermometers.

Der Quecksilbervorrat in dem Thermometer ist so groß, daß davon beim Eintauchen in das Eis die Kapillare bis zum oberen Teil der Skala gefüllt wird. Gesetzt nun, man wolle Gefrierpunktsbestimmungen in Eisessig ausführen, so muß so viel Quecksilber aus der Kapillare entfernt werden, daß bei  $16^0$  und darunter Ablesungen gemacht werden können. Zu dem Behufe taucht man das Instrument in Wasser von  $17-18^0$ , und schleudert darauf das aus der Kapillare ausgetretene Quecksilber durch einen kurzen Stoß nach abwärts auf den Boden des Reservegefäßes. Beim Abkühlen wird nun die Temperatur auf der Skala ablesbar werden, wenn nicht, wird das Abschleudern wiederholt. War zuviel Quecksilber entfernt, so läßt sich der Schaden schnell wieder gut machen, indem man durch leichtes seitliches Anklopfen an das Reservegefäß Quecksilbertröpfchen in die Nähe der Kapillare verspritzt und diese mit dem durch Wärme überzutreibenden Quecksilberfaden zusammenfließen läßt, bis derselbe beim Abkühlen die gewünschte Länge zeigt. Die Vereinigung des gesamten Quecksilbervorrats geschieht leicht, indem man das Thermometer umkehrt, etwas Quecksilber in das Reservegefäß treten läßt und nun schwach nach unten aufstößt.

Ein Zurückfallen des abgetrennten Quecksilbers ist bei der getroffenen Anordnung ausgeschlossen, aber auch ein Loslösen des Quecksilbers von der Kapillare, wenn es teilweise in das Reservegefäß übergetreten ist, findet beim Arbeiten niemals statt. Man kann also auch etwaige schwerlösliche Körper sonder Bedenken ohne Entfernung des Thermometers durch höheres Erwärmen und Rühren in Lösung bringen.

Damit das Thermometer bei Temperaturen von  $100^0$  und darüber sich von Unregelmässigkeiten dauernd frei halte, muß nach späteren weiteren Angaben BECKMANN<sup>1</sup> bei der Herstellung das Quecksilber aufs Sorgfältigste ausgekocht und die Luft so weit als irgend möglich entfernt werden. Die von GÖTZE-Leipzig gefertigten Instrumente waren nach mehrjährigem Gebrauch bei den verschiedensten Temperaturen noch fehlerfrei. Nebstehend ist die von BECKMANN zuletzt angegebene für Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen Verwendung findende spezielle Form abgebildet.

<sup>1</sup> Z. P. 15. 672.

Über die Handhabung dieser Thermometer sagt er weiter Folgendes. Das Quecksilber kann aus dem Hauptgefäß in das Reservegefäß durch Erwärmen im Dampf des Lösungsmittels, in einem Ölbad oder auch, mit einiger Vorsicht, über freier Flamme gebracht werden. Um das in den oberen Teil des Reservegefäßes übergetretene Quecksilber von der Kapillare abzuschleudern, klopft man das mit der einen Hand in der Mitte gefaßte Thermometer mit dem oberen, das Reservegefäß enthaltenden Ende leicht gegen die andere Hand. So wenig empfindlich das an der Kapillare hängende Quecksilber gegen Aufstoßen des Instrumentes in senkrechter Richtung ist, so leicht gelingt es durch Anklopfen Quecksilber abzulösen. Steht beim folgenden Erhitzen auf den Siedepunkt des Lösungsmittels der Kapillarfaden nicht an der gewünschten Stelle der Skala, so wird entweder aufs neue Quecksilber abgeschleudert oder davon dadurch in die Kapillare zurückgeführt, daß man durch Anklopfen ein geeignet großes Quecksilbertröpfchen an die Kapillare bringt und durch Erwärmen des Hauptgefäßes eine Vereinigung seines Quecksilbers mit dem an der Kapillare befindlichen bewirkt. Schließlich nimmt man gewöhnlich alle im Reservegefäß etwa verspritzten Tröpfchen Quecksilber mit der am Boden befindlichen Masse desselben auf.

Außer durch Erwärmen kann das Quecksilber auch dadurch in das Reservegefäß übergeführt werden, daß man das Thermometer umkehrt und dessen Metallkappe so lange leicht nach unten aufstößt, bis sich im Hauptgefäß das Quecksilber an einer Stelle von der Glaswand ablöst und so weit in die Kapillare getrieben wird, daß es darin von selbst weiter abwärts fließt. Beläßt man das Thermometer in dieser Stellung, so füllt sich schließlich das Reservegefäß vollkommen. Kehrt man darauf mit der Vorsicht, daß Quecksilber nicht von der Kapillare abfällt, das Thermometer um, so fließt das Quecksilber aus dem Reservegefäß wieder ab. Soll also Quecksilber aus dem Reservegefäß entfernt werden, so braucht man nur durch Umkehren und Abfließenlassen von Quecksilber aus dem Hauptgefäß das Metall mit dem an die Kapillare geschleuderten Teil desselben zu vereinigen und sodann das Thermometer wieder in normale Stellung zu bringen. Hieraus ergibt sich auch, wie solche Thermometer wieder in Ordnung gebracht werden können, welche beim Versand, wie mehrfach geglaubt wurde, unbrauchbar geworden sind. Beim Verschicken kommt es leicht vor, daß sich durch Umkehren und Erschüttern das Reservegefäß ganz mit Quecksilber füllt, dann aber durch erneutes Umstürzen der Kapillarfaden am Reservegefäß reißt und zurückfließt.

Man hat versucht durch Erwärmen des Haupt- oder des Reservegefäßes eine Vereinigung des Quecksilbers zu bewirken, dabei zumeist aber das Thermometer zu Schaden gebracht. Durch Umkehren des Thermometers und Abfließenlassen des Quecksilbers erreicht man diese Vereinigung ohne Schwierigkeit.

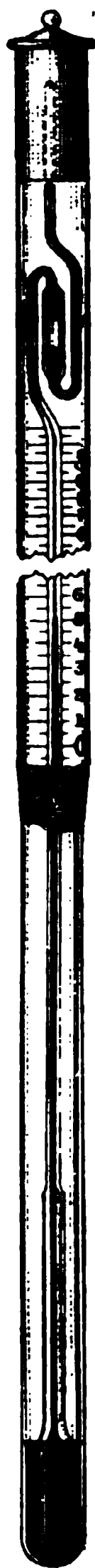


Fig. 76. Thermometer nach BECKMANN für Molekulargewichtsbestimmungen. Skala in Wirklichkeit 25 bis 30 cm lang.

Quecksilber



Weiter macht BECKMANN darauf aufmerksam, daß bei Arbeiten unterhalb Zimmertemperatur gelegentlich aus folgendem Grunde Störungen entstehen können. Wird das Reservegefäß, während es im oberen Teile Quecksilber enthält, einseitig stärker erwärmt, z. B. durch Stellen in die Sonne, so bedeckt sich die kältere Seite allmählich mit einem Anflug von Quecksilber. Durch Abdestillieren des Metalls muß aber natürlich die Einstellung des Thermometers verändert werden.

### Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung.

Der von BECKMANN<sup>1</sup> hierfür angegebene Apparat hat folgende Gestalt. Das Gefäß, welches die zu prüfende Flüssigkeit aufnimmt, besteht aus



Fig. 77. Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung.

einem starkwandigen großen Probierröhr, welches seitlich einen Stutzen trägt, behufs Einfüllung der Substanz. Um eine Bestimmung auszuführen, gibt man in das zuvor mit einigen scharfkantigen Platinschnitzeln beschickte und tarierte Probierröhr, welches bis zum Stutzen etwa 25 ccm faßt, ungefähr 15 g Lösungsmittel, trocknet den oberen Teil des Rohrs mittels Filtrierpapier und wägt nun bis auf Centigramme genau. Nachdem der aus dickem Platindraht bestehende Rührer eingelassen ist, wird das Thermometer vermittelst Kork aufgesetzt. Um das Probierröhr befestigt man zunächst mit Kork einen weiteren Cylinder *C*, der als Luftmantel dient, erst dieser wird in das Batterieglas eingesenkt, welches mit Kühlfüssigkeit gefüllt ist.

Zweckmäßig hält man die Temperatur in dem Batterieglase etwa 2—5° unter dem Erstarrungspunkt der zu prüfenden Flüssigkeit. Beim Arbeiten mit Eisessig läßt sich eine zu hohe Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken und Umrühren mit dem äußeren Rührer herabdrücken. Wird Benzol, welches bei rund 5,5° schmilzt, verwendet, so füllt man das äußere Glas zum großen Teil mit Eisstücken, und läßt es dann voll Wasser laufen. Die Sorge um die äußere Temperatur fällt hier bei genügend vorhandenem Eis fort, bis der Gefrierpunkt der zu prüfenden Lösung unter 3° sinkt. Wird stärkere Abkühlung nötig, wie es bei der Anwendung von Wasser von vornherein der Fall ist, so giebt man zu der Mischung von Eis und Wasser im äußeren Gefäß unter Umrühren so viel

Kochsalz, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Ein beständiges Sichtbarbleiben des Gefriergefäßes ist ganz überflüssig. Nach einiger Übung braucht man die äußere Temperatur gar nicht mehr mit dem Thermometer

<sup>1</sup> Z. P. 2. 639 (1888).

zu kontrollieren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Temperatur im innern Gefäße sinkt, genügt zur Beurteilung.

Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt wird für den Beginn der Krystallisation Sorge getragen und das bei beständigem Rühren nun rasch steigende Quecksilber des Thermometers giebt in seinem höchsten Stand den Gefrierpunkt an.

Zur Einleitung der Krystallabscheidung wurde anfangs etwas von dem gefrorenen Lösungsmittel zugegeben. Welche Mißstände dieses aber mit sich bringt, liegt auf der Hand. Ein kleines Partikelchen festes Benzol oder Wasser zu einem bestimmten Zeitpunkt ins Gefriergefäß zu bringen, hält schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schwer, im Hochsommer zeigt sich auch für den Eisessig die gleiche Unbequemlichkeit. Größere Partikel würden aber das Lösungsmittel in schwer kontrollierbarer Weise vermehren. Daraufhin wurde dann das Einwerfen von Krystallen überhaupt zu vermeiden gesucht.

Deshalb ist später, um einer Überkühlung des Lösungsmittels möglichst vorzubeugen, das Probierröhr mit Platinschnitzeln und mit einem auf- und abgehenden Erschütterungen erzeugenden Rührer versehen worden. Bei Anwendung von Benzol hat dieses den Erfolg, daß der Quecksilberfaden nur wenige hundertstel Grade unter den Gefrierpunkt sinkt, um sich infolge einer geringen feinpulverigen Krystallausscheidung alsbald sehr genau auf den Gefrierpunkt einzustellen. Eisessig läßt sich unter diesen Bedingungen etwas stärker, bis zu  $0,5^{\circ}$ , Wasser bis zu  $1^{\circ}$  überkühlen. Für die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ist die in letzteren beiden Fällen auftretende stärkere Eisabscheidung ohne Belang.

Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels auf diese Weise bestimmt und nach Auftauen des abgeschiedenen Eises durch wiederholte Bestimmung auf seine Konstanz geprüft worden ist, wird die zu untersuchende Substanz durch den Stutzen eingeführt und nach erfolgter Lösung — dem Stutzen anhaftende Partikel können durch Neigen weggespült werden — der Gefrierpunkt aufs neue zweimal bestimmt. Durch Subtraktion erfährt man ohne weiteres die stattgehabte Erniedrigung. Nach Zufügen einer weiteren Menge Substanz kann sofort die Bestimmung für höhere Konzentration angeschlossen werden.

Bei der Untersuchung von Lösungen tritt mit steigender Konzentration immer mehr die Notwendigkeit hervor, eine stärkere Überkühlung möglichst zu vermeiden, d. h. die Menge des ausfrierenden Lösungsmittels möglichst zu beschränken. Da nur dieses sich ausscheidet, muß mit dessen Entfernung die zurückbleibende Lösung konzentrierter werden, und einen immer niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Die möglichen Fehler werden bei obigem Verfahren um so größer, wenn, wie das besonders bei Eisessig und Wasser der Fall ist, durch die gelöste Substanz die Krystallabscheidung in höherem Maße, unter Umständen um viele Grade hintangehalten wird. Aber auch in diesen Fällen kann man ohne Einbringen von Eis einen hohen Grad von Genauigkeit erreichen. Nachdem Eisabscheidung durch Abkühlung ohne Luftmantel bei kräftigem Umrühren hervorgerufen ist, läßt man während kurzer Ruhe am Boden des Gefriergefäßes eine ganz dünne Schicht des Lösungsmittels anfrieren, taut sodann die in der Flüssigkeit schwebende feinzerteilte Abscheidung, welche viel leichter zergeht als die dünne Eiskruste, fast völlig

auf, sistiert weitere Erwärmung durch Einsetzen in Luftmantel und flüssigkeit und führt, wenn das Thermometer zu sinken beginnt, die Bewegung wie früher aus. Durch einige Übung gelingt es leicht, den Versuch so zu leiten, daß bei einer Überkühlung von  $0,1^{\circ}$  und kleineren Bruch von Graden bereits genügend feinzerteiltes Eis ausgeschieden ist, um Thermometer wieder ansteigen zu lassen.

Zur Vermeidung grober Täuschungen verlasse man sich bei diesem Versuch nie auf den Gang des Quecksilberfadens allein, sondern betrachte

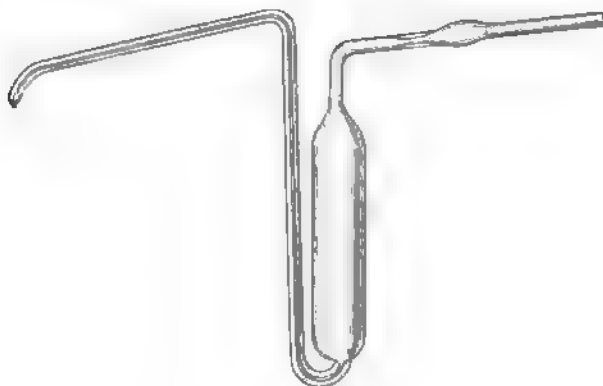


Fig. 78. Einfüllpipette..

Beobachtung nicht eher als sicher, bis man sich von der wirklich erfolgten Abscheidung fein zerteilten Eises überzeugt hat.

Für die Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich nach Beck des Apparates Figur 78. Er wird gefüllt indem man die Kapillare, unten am cylindrischen Gefäße angeschmolzen ist, in die Flüssigkeit eintaucht, das obere Knierohr zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Chloroformrohr verbindet und dann ansaugt. Die Entnahme von Substanz geschieht durch Einblasen, während die Kapillare in den Stopfen geschoben ist. Ein vollkommenes Abtropfen halber ist die Kapillare an der Mündung abgebogen und schief abgeschliffen. Auch sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten können vor einem Verdunsten bewahrt werden, wenn man die Kapillare eng nimmt, und das obere Rohr, wie die Figur zeigt, an einer Stelle abzuschneidet.

#### Ausführung der Bestimmung selbst.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung gestaltet sich etwa folgender Art. Man stellt zuerst das Thermometer für das betreffende Lösungsmittel, sagen wir Benzol, ein, d. h. man sorgt dafür, daß der Quecksilberfaden im erstarrenden Benzol sich etwa  $0,5^{\circ}$  vom oberen Ende der Skala des Thermometers entfernt einstellt. In das Gefriergefäß giebt man etwa 15 g Benzol, und füllt den äußeren Raum mit Eis und Wasser an. Die Abkühlung durch die das Gefriergefäß umgebende Luftschicht

folgt recht gleichmäßig, wenn man das Benzol mit dem Rührer von Zeit zu Zeit rührt. Schließlich tritt Abkühlung bis unter den Erstarrungspunkt des Benzols ein. Rührt man jetzt stark, so beginnt dessen Erstarren. Gleichzeitig steigt das Thermometer etwas. Man liest mit der Lupe den höchsten Stand ab, welchen es erreicht. Dieses ist der Erstarrungspunkt des Benzols. Nun nimmt man das Gefäß aus dem Kühlapparat und beim Benzol erreicht man schon durch Anwärmen mit der Hand ein Wiederschmelzen. Hierauf bestimmt man nochmals seinen Erstarrungspunkt, und ebenso ein drittes Mal. Die Differenz soll dabei nicht mehr als 5 Tausendstel Grad betragen.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung führt man nun absatzweise aus, indem man vom zu untersuchenden Material nach und nach immer mehr in das Lösungsmittel bringt, jedesmal den Erstarrungspunkt bestimmt und so fort.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichung  $M = c \cdot \frac{p}{t}$  berechnet.

Hierin bedeutet:

$M$  das gesuchte Molekulargewicht,

$c$  ist die Konstante des gewählten Lösungsmittels,

$p$  ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelöster Substanz,

$t$  ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression des Erstarrungspunktes.

Konstanten häufig gebrauchter Lösungsmittel:

Ameisensäure. . . . .	27,7	Naphtylamin . . . . .	78
Benzol. . . . .	50	Palmitinsäure. . . . .	44
Diphenylamin. . . . .	88	Phenol . . . . .	72
Eisessig . . . . .	39	Wasser . . . . .	18,5
Naphtalin . . . . .	69		

Die Wahl des Lösungsmittels, als welche für die meisten Laboratoriumsversuche Benzol, Eisessig und Phenol ausreichen, hat also vor allem von dem Gesichtspunkte aus zu erfolgen, daß dasselbe chemisch auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Hinsichtlich des Phenols sei bemerkt, daß man mit Steinkohlenteerphenol und mit synthetischem Phenol etwas voneinander abweichende Zahlen erhält, wohl, weil die Konstante selbst der reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetischem Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Bei Anwendung des von EYKMAN<sup>1</sup> besonders empfohlenen Phenols (Erstarrungspunkt 40—42°) stellt man das mit Wasser von 35—37° gefüllte Kühlgefäß auf eine Asbestplatte und erhält mit einer kleinen Flamme die Temperatur annähernd 3—6° unter dem Erstarrungspunkt. Das im Gefrierrohr über freier Flamme geschmolzene Phenol wird zunächst durch direktes Eintauchen ins Kühlwasser und beständiges Umrühren zum Erstarren gebracht, was ohne erhebliche Überkühlung einzutreten pflegt. Nach Ablesung der annähernden Erstarrungstemperatur verflüssigt man den Röhreninhalt unter Rühren über der Flamme bis auf einen kleinen Krystallrest

<sup>1</sup> Z. P. 2. 964.

und läßt nun die Abkühlung im Luftmantel erfolgen. Mit der Vorsicht, die noch vorhandenen Krystallpartikeln nicht ganz zu verflüssigen, weil sonst das Wiedererstarren ohne Impfung mit Phenolkrystallen kaum eintritt, wird zeitweilig und sobald die Temperatur bis in die Nähe des Gefrierpunktes gesunken ist, vorübergehend etwas stärker gerührt. Das Quecksilber steigt, während man langsam weiter rührt, bald bis zum Maximum, dem Erstarrungspunkt, um dort längere Zeit zu verweilen.

Die Mengen, in welchen man die zu untersuchenden Substanzen in etwa 4 Abschnitten in das Lösungsmittel giebt, sowie die erzielte Genauigkeit der Resultate ersehen wir aus folgenden Angaben BECKMANNs,<sup>1</sup> die sich auf Benzol als Lösungsmittel beziehen:

Prozent- gehalt der Lösung	Schmelz- punktsernie- drigung	Daraus berechnetes Molekular- gewicht	Prozent- gehalt der Lösung	Schmelz- punktsernie- drigung	Daraus berechnetes Molekular- gewicht
für Aceton (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO = 58			Benzaldehyd C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHO = 106		
0,473	0,405	57,2	0,511	0,245	102
1,458	1,220	58,6	2,093	1,000	103
4,592	3,615	62,2	6,879	3,130	108
7,162	5,365	65,4	12,180	5,245	114
für Acetophenon C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> = 120			für Benzophenonoxim (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CNOH = 197		
0,948	0,405	115	0,237	0,055	211
4,001	1,650	119	0,525	0,115	224
8,085	3,235	123	0,782	0,160	239
14,170	5,425	128	1,563	0,295	260

Einbringen der Substanz.

Das Einbringen von Flüssigkeiten in den Apparat ist mit der angegebenen Pipettenform sehr leicht zu erreichen. Die Anzahl der Tropfen, die man einlaufen läßt, giebt schon einen Anhalt für das Gewicht. Feste Substanzen bringt man am besten mittels einer kleinen Presse in Stangenform, wägt ein Stückchen ab, und wirft es in den Apparat.

GERNHARDT hat hierzu die in den Figuren 79, 80, 81 abgebildete Hand-Pastillenpresse konstruiert, welche nach BECKMANN<sup>2</sup> dem Laboratoriumsbedürfnis völlig entspricht.

Man wird die Substanzen immer nur so stark zusammenpressen, als es die Notwendigkeit erfordert, damit die Löslichkeit möglichst wenig erschwert wird. Für empfindliche Substanzen läßt BECKMANN die Teile der Presse außer aus Metall nach Bedürfnis auch aus Porzellan oder Glas bzw. aus Elfenbein oder Ebonit herstellen.

Man hat hernach natürlich vor allem dafür zu sorgen, daß vollständige Lösung erzielt wird, wozu man auch anwärmen darf, da ja selbst ein wenig

<sup>1</sup> Z. P. 2. 717. — <sup>2</sup> Z. P. 15. 671.

hierbei in das Vorratsgefäß tretendes Quecksilber, wie beim Thermometer erwähnt wurde, nicht abfällt.

Sind Substanzen unzerstört schmelzbar, so wird man sie in Stäbchenform bringen können, wie es im Luftverdrängungsverfahren Seite 153 beschrieben ist.

Sieht man sich aber gezwungen, die Substanz als Pulver einzuführen, so geschieht das am besten nach dem Einschließen in Platindrahtnetz. Aus

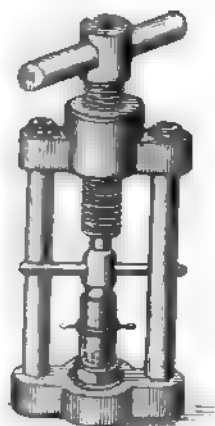


Fig. 79. Pastillenpresse.



Fig. 80. Die Substanz wird zusammengepresst.



Fig. 81. Die Pastille wird herausgepresst.

engmaschigem Platindrahtnetz stellt man ein kleines Eimerchen her, wägt und füllt mit Hilfe eines oben trichterförmig erweiterten Hohlrahtes und eines Stopfdrahts die Substanz ein, faltet oben das Drahtnetz zusammen und wägt wieder. Zur Not läßt sich pulverige Substanz auch aus einem hinreichend langen Wägerohr in den Apparat bringen, indem man durch Drehen und Klopfen die Substanz entleert oder das hintere Ende des Wägerohrs mit einem Glasstabe verschließt, der vorgeschoben werden kann. Durch Nachspülen mit etwas Lösungsmittel wird sodann aus dem Tubus die etwa anhaftende Substanz entfernt.

#### Schlussbemerkung.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Methode fast stets brauchbare Resultate, die etwa bis 5% vom zu erwartenden Molekulargewicht abweichen, giebt. Ergiebt sich jedoch bei Bestimmungen, wie es zuweilen vorkommt, daß die gefundenen Werte etwa nur halb so groß wie erwartet ausfallen, so wiederhole man sie mit einem anderen Lösungsmittel. Denn auch ohne daß an eine chemische Einwirkung der Substanz auf das Lösungsmittel zu denken ist, kommen Fälle vor, in denen die erhaltenen Zahlen mit dem Molekulargewicht der Substanz nicht übereinstimmen.

Der im vorangehenden beschriebene Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit (Fig. 77) reicht fast in allen Fällen aus, indem bei dem schnellen Arbeiten, das er gestattet, die Hygroscopität der Lösungs-

mittel im Apparate keinen erwähnenswerten Fehler veranlaßt. Der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten wird nämlich bei Zutritt von gewöhnlicher Luft vielfach dadurch zu niedrig gefunden, daß aus derselben geringe Mengen Wasser ins Lösungsmittel übergeführt werden. Für Körper, welche sich schnell lösen und Erniedrigungen von 2 Decigraden und mehr liefern, wird man mit dem erst beschriebenen Apparat auskommen und man wird es fast immer einrichten können, daß man das erreicht. Löst sich eine Substanz aber nur sehr träge, vielleicht in 15—30 Minuten, und in nur so geringem Maße auf, daß die Erniedrigung weniger als ein oder zwei Decigrade beträgt, so ist ein völliger Abschluß von Luftfeuchtigkeit erforderlich.

Bei dem von BECKMANN<sup>1</sup> hierfür konstruierten Apparat<sup>2</sup> wird der Zweck dadurch erreicht, daß man das Eindringen von feuchter Luft durch einen Gegenstrom trockener Luft verhindert.

In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs, *A*, ist vermittels eines weichen Gummistöpsels 1) das Centigrad-Thermometer, *D*, 2) der vertikale Teil des Trockenrohrs, *F*, befestigt. Der durch letzteres hindurch ziemlich anschließend geführte Rührer, *E*, läßt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstab, an dessen unterem Ende vermittels Einschmelzglases ein starker Platindrahttring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch, wie es aus den bekannten FRIEDLÄNDERSchen Modellen zur Versinnlichung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms<sup>3</sup> durch Beseitigung zweier Enden leicht gewonnen wird. (Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuchs den Apparat verschließen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohres *F* zu schieben.)

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren Falle durch den seitlichen Tubus, welcher je nach dem Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschließen ist. Falls der Rührer sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von *F* mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückes in die richtige Lage gebracht.

In das Kugelrohr bringt man so viel konzentrierte Schwefelsäure,<sup>4</sup> daß dieselbe das Verbindungsstück der Kugeln füllt und leitet nun während der nach den früheren Angaben auszuführenden Bestimmungen einen so lebhaften Strom trockener Luft hindurch, daß die einzelnen Blasen derselben eben nicht mehr zu zählen sind. Ein Verspritzen von Schwefelsäure aus der

<sup>1</sup> Z. P. 7. 327.

<sup>2</sup> Die im Folgenden erwähnten Vorrichtungen können von F. O. R. Götze in Leipzig bezogen werden. Bei der ausführlichen Beschreibung dürften dieselben übrigens allerorten leicht herzustellen sein.

<sup>3</sup> VICTOR MEYER, B. 23, 572.

<sup>4</sup> Dieselbe wird am besten mit einer Pipette aus der Standflasche entnommen da am Halse der Gefäße die Säure oft stark wasserhaltig ist. Vor jeder neuen Versuchsreihe spült man das Kugelrohr mit Wasser, Alkohol, Äther, saugt Luft hindurch und versieht es mit neuer Säure.



en Kugel ist durch ein eingeschmolzenes Schutzplättchen aus Glas  
lich gemacht. Die Erweiterung am oberen vertikalen Teil von *F* soll  
einen Schutz des Gefrierrohres einen kleinen Vorrat von trockener  
ergeben.

Erzeugung des Luftstromes eignet sich das Tisch-Wassergebläse  
KUTELL mit der Abänderung von BÖMER,<sup>1</sup> indessen läßt sich auch  
Vassertrommelgebläse anwenden.

Das Gebläse verlassende Luft hat zunächst zwei gewöhnliche Trocken-  
mittel Schwefelsäurebimsstein zu passieren und tritt dann durch einen  
die völlig freie Hand-  
des Gefrierrohres gestat-  
Gummischlauch in das  
Röhrchen. Die in diesem  
verbleibende Schwefelsäure hält  
kleine Mengen Wasser zurück,  
durch Diffusion oder sonst  
den Gummischlauch ge-

Der Apparat hat im Ver-  
gleich zu früheren nach der vor-  
genannten Abbildung aus Bequem-  
lichkeitsrücksichten noch folgende  
Veränderungen erfahren. An den  
Ecken des Kühlgefäßes sind  
schwache Federn zum Nieder-  
drücken des Luftmantels *B* nach  
Abnahme des Gefriergefäßes  
mit Metallringe festgenietet,  
um das Abnehmen und Wieder-  
einsetzen zu erleichtern. Mit größ-  
ter Leichtigkeit lassen sich so  
die Teile des Apparates aus-  
einanderklappen und die Kühl-  
flüssigkeit entfernen und  
den Dreifuß oder Stativring

Durch den größeren seit-  
lichen Ausschnitt im Deckel kann  
man bequem Eis und Wasser  
einlegen, die kleinere seitliche  
Öffnung dient besonders zum Ein-  
setzen eines Thermometers oder  
sonstiger unter erwähnten Impf-

An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die  
Ecken abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben  
gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein  
Hahn *H*, ist zum Ablassen von Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz, *G*,  
dient zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Tempe-

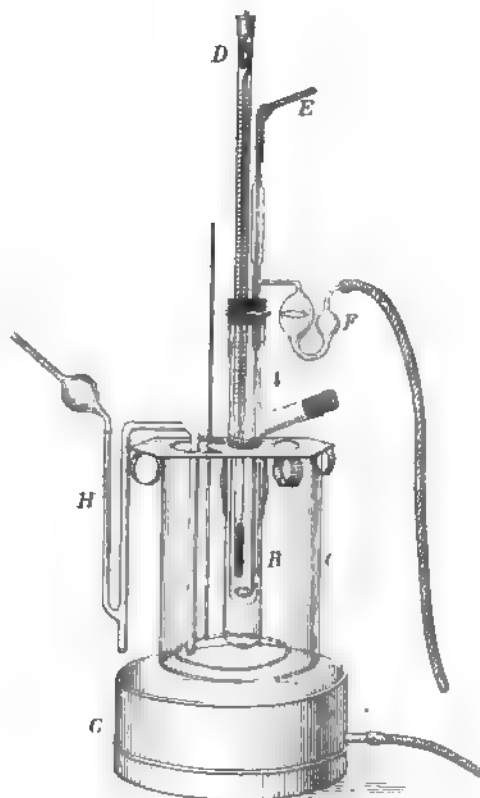


Fig. 82. Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung  
der Luftfeuchtigkeit.

<sup>1</sup> *Ch.* 2, 390. 1889. Eine Heberwirkung des weiten Abflußrohres läßt sich  
durch eine Öffnung oder einen Stutzen an der höchsten Stelle beseitigen.

raturen wird das Kühlgefäß, *C*, zweckmäßig mit einem schlechten Wärmeleiter, Filz, umgeben.

Um sich von der Wirksamkeit der beschriebenen Vorrichtung zu überzeugen, braucht man nur den Gefrierpunkt von Eisessig während eines Zeitraumes von 15—30 Minuten oder darüber wiederholt zu bestimmen. Derselbe muß konstant gefunden werden bis auf die kleinen Schwankungen, welche allen Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer anhaften, zumal wenn nur dessen Gefäß eingetaucht ist.

Der Anwendung des Eisessigs, welchen VICTOR MEYER und K. AUWERS<sup>1</sup> mit Recht als Lösungsmittel besonders empfohlen haben, stehen dessen hygroskopische Eigenschaften auch für sehr genaue Bestimmungen nicht mehr im Wege. Von der geringen Menge Feuchtigkeit, welche beim Eintragen der Substanz durch den seitlichen Tubus in den Apparat gelangen kann, werden die Ergebnisse nicht merklich beeinflusst.

Die durchzuleitende trockene Luft kann natürlich auch von Kohlensäure befreit oder durch ein beliebiges anderes Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure ersetzt werden, wenn die Natur der Lösung dies wünschenswert erscheinen lassen sollte.

Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels brauchen wohl gewöhnlich (z. B. bei Benzol, Wasser, Eisessig) keine besondere Berücksichtigung zu finden. Die Verluste sind bei der Gefriertemperatur sehr gering, und sollte einmal ein Decigramm Lösungsmittel verdunsten, so wird bei Anwendung von 10 g desselben immerhin nur ein Fehler entstehen, welcher bei der erlaubten Fehlergrenze von mehr als 5% für Molekulargewichtsbestimmungen unbedenklich erscheint.

Für wässrige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäß vielfach ein gewöhnliches, nichttubuliertes starkwandiges Probierrohr. Die Flüssigkeitszunahme durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit erscheint meist ebenso nebensächlich wie die Verdunstung.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man mittelst des oberen Stöpsels den Rührer zweckmäßig so weit seitwärts, daß der Zugang zum Rohr frei wird. Um etwa in dem Stutzen befindliche Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben durch Neigen des Gefrierrohrs mit Lösungsmittel. Substanzteilchen, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohres durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver preßt man zu Pastillen.

### Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung nach Beckmann.<sup>2</sup>

Die Methode beruht also auf der Messung der Siedepunktserhöhung, die ein Lösungsmittel durch eine in ihm gelöste Substanz erfährt, und hat man bei ihr nur nötig, sechs bis acht Stellen des Thermometers, die sich ohne weiteres — also ohne jedes Rühren u. s. w. — durch das Sieden der Flüssigkeit allein konstant einstellen, genau abzulesen.

<sup>1</sup> B. 21, 707. 1888. — <sup>2</sup> Z. P. 4. 543.

### Einrichtung und Beschickung eines für die Methode geeigneten Apparates.

Als Siedegefaß dient das abgebildete Kölbchen *A*, das dreifach tubuliert ist, dessen Boden zur Vermeidung des Stoßens ein dicker Platindraht von Einschmelzglas geführt ist. Man giebt in dasselbe bis etwa  $\frac{1}{2}$  Höhe ein Füllmittel, z. B. Granaten, befestigt mittelst Kork oder Paraffin in dem weiteren Röhren ein Thermometer so, daß es unten fast berührt, im mittleren Teil *b* das Rückflußrohr *B* einsteckt, so, daß das Dampfloch *d* frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm unter Granaten absteht, damit es durch Aufsteigen von Dampf das Ausfließen von Substanz verhindert wird. Weiterman durch Drehung des Rohres um seine Axe dafür sorgt, daß es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers noch auch das zum Einfließen von Substanz bestimmte Rohr verstopft.

Der Apparat ist mit Korken versehen, wird der Apparat in ein Gefäß aus Glas gehängt, bis auf Decigramme genau oder Centigramme genau und mit so viel Lösungssubstanz beschickt, daß das Thermometer, dessen Kapillarfaden 0 und 1 endigen soll, ganz in der Flüssigkeit ist. Die Flüssigkeit in dem erweiterten Teil des Rohres bedeckt, wie es zur Erhaltung einer möglichst hohen Konzentration gewünscht erscheint, das untere Ende des Rückflußrohres. Nachdem auch das eingefüllte Lösungsgesäß gestellt ist, schiebt man

das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren in einen Mantel von Asbest *M*, welcher den Boden frei läßt, oben aber mit Watte ausgestopft ist. Die Vorrichtung, die aus der Zeichnung ersichtliche Aufstellung durch ein Chlorcalciumrohr geschützten SOXHLET'schen Kugelhühler, ruht auf einer Asbestplatte. Behufs einer gleichmäßigen Erwärmung und zum Schutz der oberen Teile des Apparates gegen Hitze ist

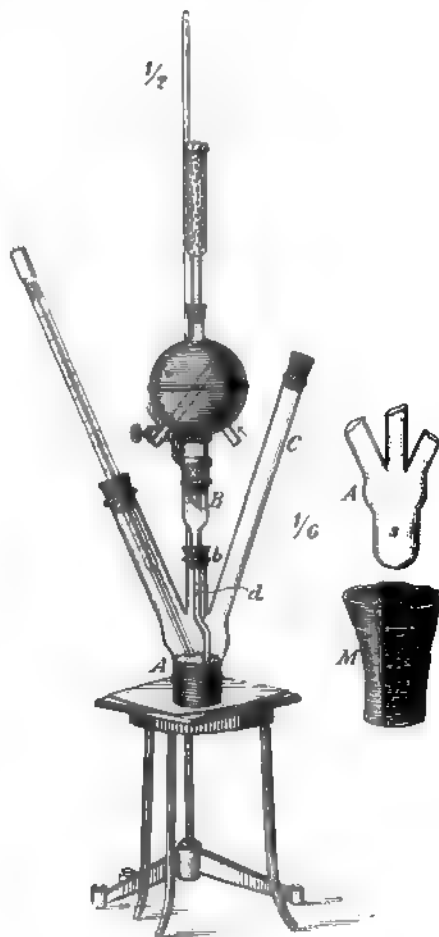


Fig. 83. Apparat für die Siedemethode.

über der Heizplatte in geringem Abstände zur Herstellung einer Luftschicht eine zweite Asbestpappe angebracht, welche einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefäßes besitzt.

**Erhitzung.** Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze leuchtende Flamme, welche ein BUNSENBrenner nach entfernter Brennröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nicht-leuchtende BUNSENflamme zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wässrige Flüssigkeiten. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

Wenn auch durch Füllmittel die Siedepunktsbestimmungen nicht ganz unabhängig von der zugeführten Wärmemenge werden, so läßt sich doch dieser Nachteil gegenüber der Asbesthülle dadurch ausgleichen, daß man weniger überschüssige Wärme zuführt und die Flüssigkeit nur eben im Sieden erhält. — Die notwendige vorübergehende Unterbrechung des Siedens beim Einführen der zu lösenden Substanz ist ohne Nachteil.

An der Erwärmung des Rückflußrohres und durch die Tropfenbildung am Kühler läßt sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen im allgemeinen so ein, daß zwar das Rückflußrohr von Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Maße in dem Kühler aufsteigen, daß je nach der Flüchtigkeit alle 5 bis 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, daß alsdann das Thermometer im reinen Lösungsmittel und dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen besser daran, daß die mit mangelhaftem Sieden verbundenen kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hier erreicht, wenn die heißen Dämpfe in den sichtbaren Teil des Rückflußrohres aufzusteigen beginnen.<sup>1</sup>

Der SOXHLETSche Metallkühler, welcher beim Arbeiten mit Asbesthülle wegen seiner bei reichlichem Durchleiten von Wasser intensiven Wirkung Verwendung findet, sich übrigens auch durch große Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen LIEBIGSchen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

**Siedepunkt des Lösungsmittels.** Bei der Beobachtung des Siedepunktes des Lösungsmittels kommt es viel weniger darauf an, die absolute Temperatur kennen zu lernen, als eine sichere Grundlage für die folgende Beobachtung der Siedepunktserhöhung zu gewinnen. Für die Versuche eignet sich deshalb das bereits bei der Gefriermethode beschriebene, bei beliebiger Temperaturhöhe brauchbare Thermometer, dessen Skala mit willkürlicher Be-

<sup>1</sup> Daß von dem zur Siedeerleichterung eingeschmolzenen Platindraht aus sich bei stärkerem Erhitzen Sprünge ins Schmelzglas bilden, ist kaum beobachtet worden. Auch vom Schmelzglas nach dem gewöhnlichen Kolbenglas entstehen Risse erst dann, nachdem lange Zeit mit höher siedenden Lösungsmitteln gearbeitet worden ist. Die Dauer der Siedegefäße wird bedeutend erhöht, wenn man die Umgebung des Platindrahts durch Belegen mit etwas Glaswolle vor einem Ritzen durch das anschlagende Füllmittel bewahrt.

zifferung versehen, und in Fünzigstel oder Hundertstel genaue CELSIUSgrade geteilt ist.

Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Ablesungen immer nach einem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparnis mit großer Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Eine Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während fünf Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert, was nach etwa einer Stunde der Fall zu sein pflegt.

Man achte darauf, daß das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, als der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird. Ein weiterer Tubus ist auch für spätere bequeme Entleerung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus C in das siedende Lösungsmittel hergestellt.

Bei der Verlängerung des Tubus bis über das Niveau der Dämpfe im Kühler ist ein merklicher Verlust an Lösungsmittel beim Öffnen nicht zu rechnen. Am höchsten steigen Wasserdämpfe auf infolge ihrer großen Fähigkeit, gegen Luft zu diffundieren und die Wärme zu leiten.

Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient die uns von der Schmelzmethode her bekannte in Fig. 78 abgebildete Pipette, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Milliliter geteilt werden kann.

Man füllt sie nach dem Eintauchen der Kapillare in die Flüssigkeit vermittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die gewünschte Menge in den unteren, mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus C durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare zurück und wägt wieder.

Feste Körper verwendet man zweckmäßig in Form von Stücken, deren Darstellung wir von Seite 160 her kennen, oder man verfährt bei unzersetzbar schmelzenden Körpern, so wie es MEYER empfiehlt (s. S. 153), und führt sie in Stäbchen über.

Flüssige und feste Körper können auch mit Hilfe des abgebildeten Ventileimerchens (Fig. 84) eingeführt werden. Nachdem das Eimerchen auf dem durchbohrten Kork tariert und die Substanz eingewogen ist, hängt man den Platinhenkel an einen langen, am Ende umgebogenen Platindraht, und

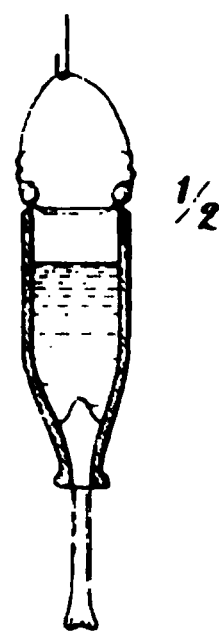


Fig. 84. Ventileimerchen.

läßt die Vorrichtung ins Lösungsmittel gleiten. Sobald der Glasstiel das Füllmittel berührt, öffnet sich das Ventil.

**Ermittlung der Siedepunktserhöhung.** Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird als erreicht angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmäßig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugefügt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben u. s. f. Man beginnt vielleicht mit 0.3 g bis 0.5 g Substanz und 0.1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt, als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefäßes unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer giebt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht, und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Beim Arbeiten mit Ventileimerchen kann die Konzentration nicht wie bei den anderen Verfahren beliebig gesteigert werden; die in der Flüssigkeit verbleibenden Eimerchen sind der Einführung neuer Substanz bald im Wege.

Auch aus einem anderen Grunde wird man fremde Körper in dem Siedegefäß nicht unnötig häufen. Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunkts selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen.

Nimmt z. B. eine bei 760 mm Druck siedende Äthersäule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0,002°.

**Barometerstand.** Bei der mit dem Apparat erreichten kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand im allgemeinen als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer größeren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings gern durch die Beobachtung kontrollieren.<sup>1</sup> Eine Druckänderung von 1 mm entspricht nämlich 3 bis 4 Hundertstel Grad.

**Beendigung des Versuchs.** Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und läßt

<sup>1</sup> Z. P. 15. 675.

Das Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu liegende Konzentration bestimmt. Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungsmittel nur einige Decigramme weniger als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in einen Extraktionsapparat mit einem wenig Lösungsmittel extrahiert.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$M = 100 \cdot c \cdot \frac{g}{G (t_1 - t)}$$

Hierin bedeutet:

- $M$  das gesuchte Molekulargewicht.
- $c$  die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Lösungsmittel.
- $g$  Gewicht der angewandten Substanz.
- $G$  Gewicht des Lösungsmittels.
- $t$  Siedepunkt des Lösungsmittels.
- $t_1$  Siedepunkt des Lösungsmittels nach Auflösen der Substanz.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Erhöhung des Siedepunkts für 100 g Lösungsmittel
Aceton	56,3	16,7
Äthyläther	35,0	21,1
Äthylalkohol	78,3	11,5
Benzol	80,3	26,7
Chloroform	61,2	36,6
Essigsäure	118,1	25,3
Schwefelkohlenstoff	46,2	23,7
Wasser	100,0	5,2

Neuere Form des Apparats.

Die Abbildung der älteren Form des Apparats, Figur 83, läßt sehr deutlich sowohl die innere Einrichtung desselben, als auch die Art seiner Umhüllung erkennen. Wir haben sie, die sich sehr bewährt, beibehalten, zumal das Verständnis des hernach von BECKMANN allmählich immer mehr verbesserten Apparats<sup>1</sup> sehr erleichtert, von dem nunmehr ebenfalls eine Abbildung genügt, während sonst zu seinem Verständnis eine Anzahl von Schnitten nötig wäre.

Das eigentliche Siedegefäß hat hier wieder die uns von der Gefriermethode bekannte einfache Form eines großen Reagenzglases mit seitlichem Ansatz angenommen. Das Thermometer steht nunmehr auch hier grade. An Stelle des die Wärme zusammenhaltenden Asbestschutzes ist hier ein Porzellanmantel getreten, der ein weit gleichmäßigeres Erhitzen des eigentlichen Siede-

<sup>1</sup> Z. P. 15. 664.



apparats ermöglicht. Er ist der Nachfolger eines ehemals verwendeten Glasmantels, dem er an Haltbarkeit natürlich weit überlegen ist.

Die Herstellung eines Fensters im Dampfmantel macht den Apparat an der Stelle durchsichtig, wo die Flüssigkeit des inneren Rohres siedet. Um zu verhindern, daß im Ausschnitt des Dampfmantels eine abkühlende Luftströmung entsteht, wird der Ausschnitt sowohl nach innen wie nach außen durch Glimmerfolie abgeschlossen.

Wie sich aus den Figuren 86 und 87 ergibt, ist der Ausschnitt nach innen und außen mit je einem Falz bzw. einer Falzrinne versehen, welche beide unglasiert sind, und auf welche Glimmerfolie in einfacher oder mehrfacher Lage mit Porzellankitt oder Wasserglas gekittet werden kann. Auch am Boden des Dampfmantels ist nach innen ein Falz *t* angebracht.

Derselbe hat den Zweck, den Durchzug der Brennergase und die direkte Heizung der seitlichen Wände des Siederohrs durch aufströmende Gase zu verhindern.

Man legt auf den Falz (*t*) einen weichen Ring aus Asbestpappe von geeigneten Dimensionen, setzt auf diesen das Siederohr und füllt nun am oberen Ende den Zwischenraum zwischen Dampfmantel und Siederohr mit etwas Asbestpapier oder mit Faserasbest aus. Bei dieser Anordnung ist es nicht mehr erforderlich, daß die Siederohre genau in den innern Teil des Siedemantels passen, vielmehr können auch engere Röhren ohne Nachteil verwandt werden.

Der in den Figuren 85 und 86 abgebildete obere Stutzen soll einmal ermöglichen, sich jeder Zeit darüber zu unterrichten, ob genügend Flüssigkeit im Dampfmantel vorhanden ist. Man führt zu diesem Zweck eine Pipette oder ein kurz ausgezogenes Glasrohr bis auf den Boden und beobachtet, welche Flüssigkeitssäule gehoben wird. Deren Niveau soll im Dampfmantel bis nahe an den Ausschnitt und etwa bis zur halben Höhe der Glaskügelchen des Siederohrs reichen. Während des Versuchs befestigt man auf dem Tubus ein geeignetes Thermometer. Die hierdurch ermöglichte Kontrolle und Ermittlung der äußeren Temperatur kann unter Umständen von besonderem Werte sein. Handelt es sich um Verwendung von Lösungs-

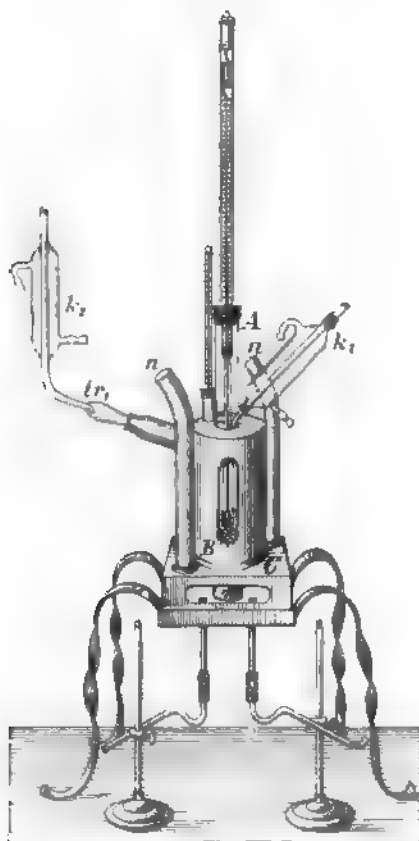


Fig. 85. Neuerer Apparat für die Siedemethode.

mitteln, welche nur in geringer Quantität zur Verfügung stehen, sich bei wiederholtem Sieden verändern, die Verbindungsstellen lebhaft angreifen oder sich sonst für Verwendung im Dampfmantel wenig eignen, so kann man die selben auch dann durch andre Flüssigkeiten ersetzen, wenn solche vor

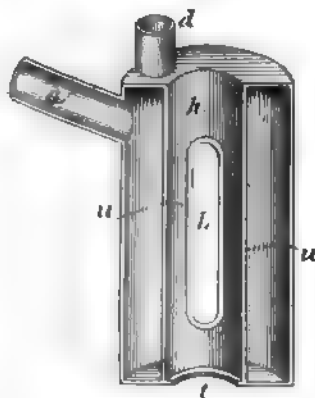


Fig. 86. Dampfmantel-Längsschnitt in der Axe des seitlichen Tubus.

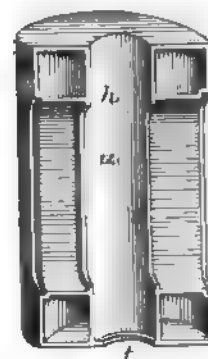


Fig. 87. Dampfmantelschnitt in der Längsrichtung der Ausschnitte.

gleichen Siedepunkte nicht zur Verfügung stehen. Entweder wird der nicht richtig siedenden Flüssigkeit im Dampfmantel selbst durch den Kühler eine andre flüchtige Substanz zugefügt, welche die Temperatur des Dampfes auf die gewünschte Höhe bringt, oder man verbindet den Kühler mit einer Vorrichtung, welche die Herstellung der zur gewünschten Dampftemperatur führenden Druckvermehrung bezw. Verminderung gestattet.

### Siederohr und Rückfluß.

Zur Kondensation dienen, wenn nicht schon Luftkühlung ausreichend kleine LIEBIG'sche Kühler. Bei Flüssigkeiten, welche oberhalb etwa 70° sieden, kann vom Tubus des Siederohrs das äußere Kühlerrohr entfernt werden, da Luftkühlung genügt. Ein Anschmelzen des äußeren Kühlerrohrs führt leicht zu Unebenheiten des inneren Rohrs, welche übrigens das Einbringen von Pastillen gewöhnlich kaum erschweren.

Um das Aufdestillieren von Lösungsmitteln in den früher verwendeten Verbindungskork zu vermeiden, wird der seitliche Stutzen mit dem inneren Kühlrohr zusammengeschmolzen.

Will man den Grad des Siedens aus den Tropfen zurückfließende Flüssigkeit beurteilen, so läßt man das Kühlrohr in den weiteren Stutzen vorragen.

Da aber auch die Lebhaftigkeit der Blasenentwicklung als Anhalt dienen kann, und man richtiges Sieden am besten an der konstanten Temperatur erkennt, die sich fast konstant erhält, wenn die Wärmezufuhr abwechselnd etwas gesteigert oder verringert wird, erscheint es angängig, den seitlichen Tubus ohne Absatz in das Kühlrohr übergeben zu lassen (Figur 85). Aufse

der sich ergebenden Vereinfachung hat solche Anordnung den Vorteil, daß die Konzentrationsschwankungen durch Aufdestillieren und Rückfließen auf ein Minimum beschränkt werden.

Die Verlängerung des Siederohrs über den seitlichen Tubus hinaus hat den Zweck, ein Hinaufdestillieren zum Verschlussstöpsel nach Möglichkeit zu verhindern, welches je nach dem Material des Stöpsels (Kork, Gummi, Asbest, Glas) zu größeren oder geringeren Kondensationen von Lösungsmittel bzw. zu Konzentrationsänderungen der Lösung oder auch zu Auslaugungen oder Erosionen des Stöpsels führen kann.

Das Siederohr muß daher über das Niveau des unteren Kühlerendes reichen, besser aber reicht es bis über die Hälfte des Kühlers hinaus.

Ein mangelhaftes Zurückfließen des Hinaufsiedenden von den Glasteilen ist durch Reinigung derselben mit Chromsäure-Schwefelsäure zu beseitigen.

### Heizkästchen.

Das Heizkästchen aus Asbest steht mit der unteren Kante auf dem Stativ, damit durch dieses möglichst wenig Wärme abgeleitet werde. Unter der Heizfläche des Dampfmantels befindet sich ein Drahtnetz, welches mit dünnem Asbestpapier bedeckt ist. Infolge der Größe der Heizfläche des Dampfmantels genügt ein Asbeststring zum Schutze des inneren Siederohrs vor direkter Flammenwirkung. Am vorderen Teil des Asbestkästchens ist ein Glimmerfenster zur Beobachtung der Flamme angebracht.

### Brenner.<sup>1</sup>

Beim gewöhnlichen Bunsenbrenner macht es der unten angebrachte Fuß schon durch seine räumliche Ausdehnung schwer, mehrere Brenner unter dem

Siedemantel aufzustellen, insbesondere, wenn eine Mittelflamme nötig ist. Zudem erwärmt sich in solchen Fällen die große unter die zu erhitzende Fläche gebrachte Metallmasse bald so stark, daß ein Zurückschlagen der Brenner stattfindet. Durch Verlegung des Brennerfußes nach auswärts hat BECKMANN beiden Übelständen abgeholfen. Solche Brenner bieten auch die Annehmlichkeit, daß man sie unbeaufsichtigt brennen lassen kann, weil die seitliche Verlängerung der Brenneröhre jede Gefahr ausschließt, daß der

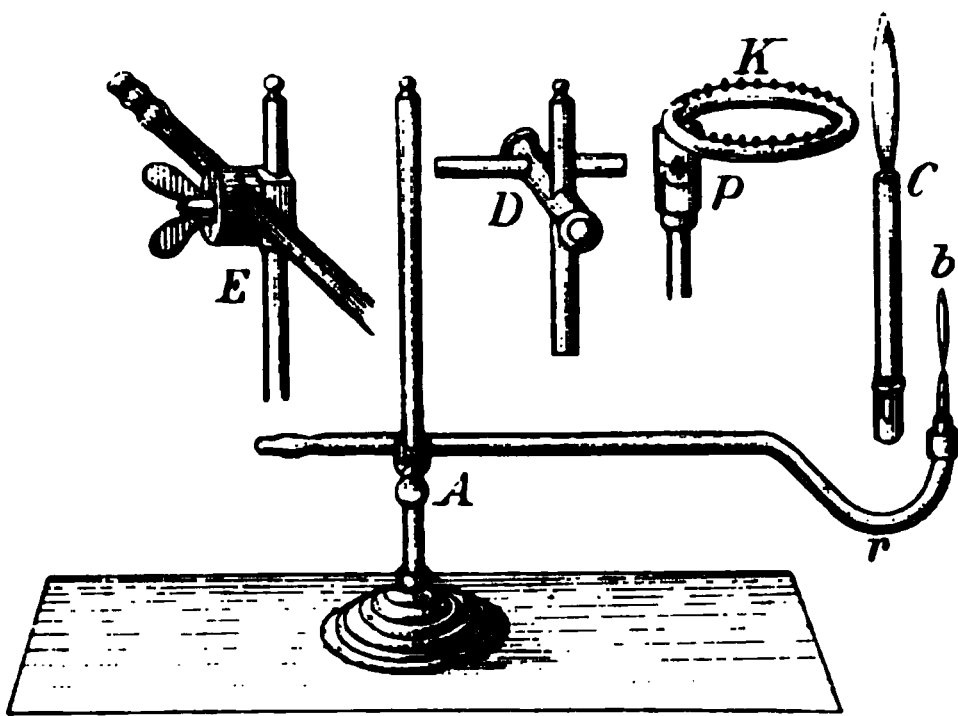


Fig. 88. Brenner mit seitlichem Fuß.

Leitungsschlauch abschmilzt und das Leuchtgas sich entzündet, falls doch einmal Zurückschlagen stattfinden sollte. Die Biegung  $r$  (Figur 88) des seitlichen Rohrs soll ermöglichen, die Flamme recht tief zu stellen, und im Falle,

<sup>1</sup> Die nachstehend beschriebenen Brenner werden in allen Ausstattungen und Größen angefertigt von J. G. BÖHNER, Mechaniker am physikal. Institut zu Erlangen.

als der Brenner einmal zurückgeschlagen gebrannt hat, das Rohr durch Einsetzen in Wasser bequem abzukühlen.

Zu Siedepunktbestimmungen benutzt er gewöhnlich die in den Figuren 85 und 88, A abgebildete Form, bei welcher der Brenner an einem besonderen Stativ sich senkrecht verstellen läßt.

Wie aus den Abbildungen sichtbar wird, giebt der Brenner nach Abschrauben der Brenneröhre (c) eine Sparflamme (b), welche als Mittelflamme dienen kann. Durch Aufsetzen des Ringes (K) erhält man einen zur Erhitzung des Siedemantels geeigneten Kranzbrenner. Das Zwischenstück (p) besteht aus Speckstein, Thon oder Porzellan, ist nach oben und unten mit Asbestpapier befestigt und verhindert die Wärmeableitung. Statt des Kranzbrenners lassen sich auch rechts und links stehende Brenner verwenden (Fig. 85).

Man kann den Brenner leicht auch seitlich drehbar machen, indem man denselben wie in Fig. 88, b) vermittelt einer Doppelklemme an Stativ befestigt. Durch Anwendung der Universalgelenk-Klemme (c) kann er in jeder nur denkbaren Stellung durch Anziehen einer einzigen Schraube festgehalten werden (Universalbrenner).

#### Apparat mit Luftmantel.

Der soeben beschriebene Apparat mit Dampfmantel ist dem nun stehenden von BECKMANN neu konstruierten Apparat<sup>1</sup> mit Luftmantel zwar prinzipiell überlegen, da der Dampfmantel die Umgebung des Siederohrs stets auf der Siedetemperatur des Lösungsmittels hält.

Dafür ist aber bei dieser Neukonstruktion die Menge des erforderlichen Lösungsmittels thunlichst herabgemindert, der anscheinend etwas sorgfältigere Handlung erfordernde Platinstift vermieden, sowie auch der wünschenswerten Durchsichtigkeit des Apparats Rechnung getragen. Gegenüber dem Apparat mit Dampfmantel bietet der neue Apparat mit Luftmantel die

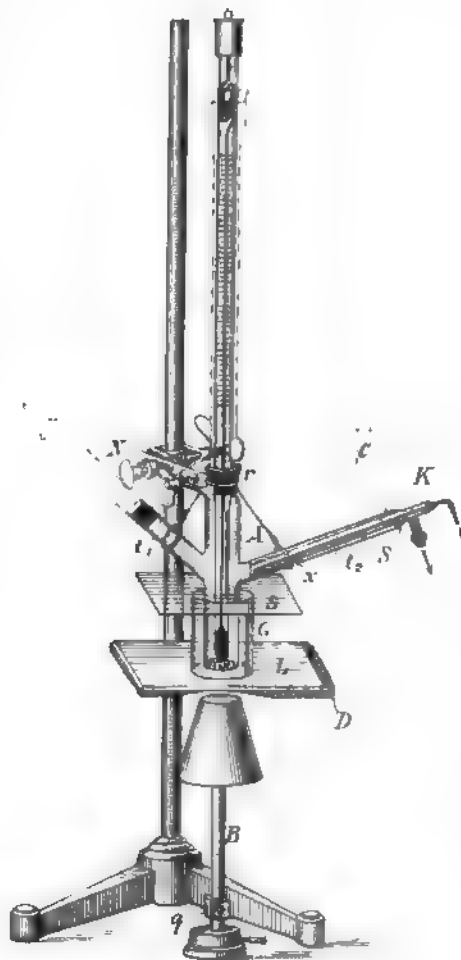


Fig. 89. Siedeapparat mit Luftmantel.

<sup>1</sup> Z. P. 21. 245.

Bequemlichkeit, daß beim Arbeiten auch mit hochsiedenden Lösungsmitteln eine Bunsenflamme ausreicht, höchstens ein Kühler erforderlich ist und alle Apparateile, ausgenommen das Thermometer, mit den Hilfsmitteln eines Laboratoriums überall und jederzeit hergestellt bzw. ergänzt werden können.

So erscheint es denn nicht ausgeschlossen, daß diese einfache Form die früheren komplizierteren verdrängen wird. Da aber zur Zeit noch meist nach den beiden vorausgehend beschriebenen Methoden gearbeitet wird, haben wir sie so ausführlich besprochen.

### Beschreibung des Siedeapparats.

Der Apparat (Fig. 89) besteht aus dem Siedegefäß *A*, welches zwei seitliche Tuben  $t_1$  und  $t_2$  besitzt.  $t_1$  dient zum Einbringen der Substanz,  $t_2$  zum Einführen eines inneren Kühlers *K*.

Das Siedegefäß *A* setzt sich nach unten bis über den angepaßten Ausschnitt einer Asbestpappe *L* fort und ruht mit dem Boden auf einem

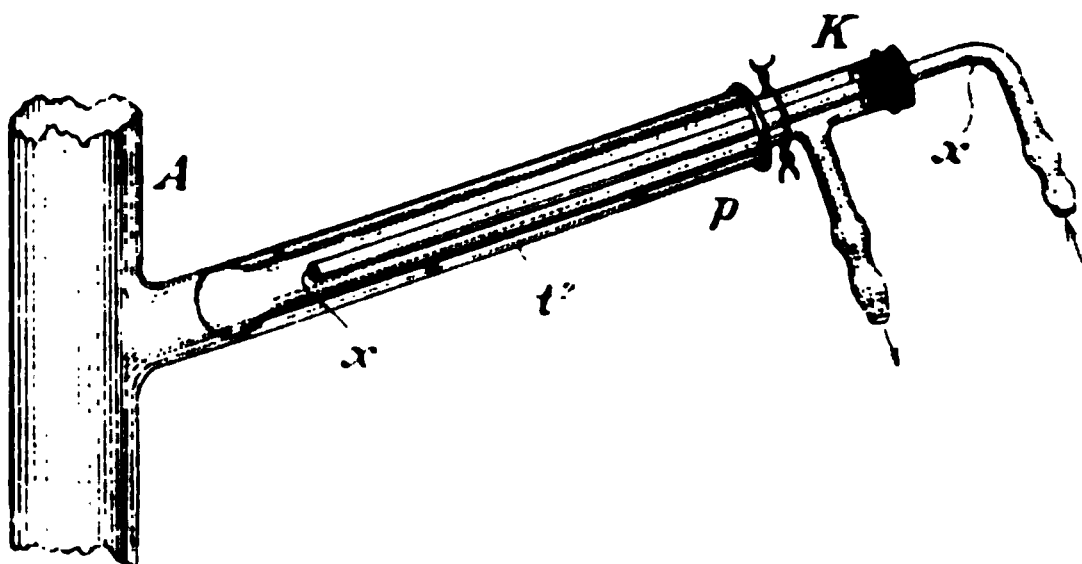


Fig. 90. Siederohr mit einem Tubus und lose eingehängtem Kühler.

darunterliegenden Drahtnetze *D*. Unterhalb des Verschlussstopfens *r* wird das Siederohr durch eine gewöhnliche Stativklammer *N* gehalten. Drahtnetz und Asbestpappe ruhen auf einem Stativringe.

Zum Schutze gegen äußere Abkühlung dient der Glascylinder *G*, den man durch Absprengen<sup>1</sup> eines Lampencylinders erhalten kann, und der nach oben durch eine dünne Glimmerplatte oder eine Platte aus anderem Material (Glas, Asbestpapier etc.) abgeschlossen wird (Luftmantel<sup>2</sup>).

Die punktierten Fortsetzungen des Siedegefäßes *A* und des seitlichen Tubus ( $t_1$ ) stellen den Apparat dar, wie er zu Versuchen mit Substanzen, welche die Stopfen angreifen, modifiziert werden kann. Der Tubus  $t_1$  kann event. auch ganz wegfallen, Fig. 89; zur Einführung der Substanz dient dann  $t^2$  nach vorübergehender oder dauernder Entfernung des Kühlers. Bei Sub-

<sup>1</sup> Sichere Methode zum Absprengen von Glas: siehe E. BECKMANN, Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 530 (1886).

<sup>2</sup> Statt der einfachen Luftschicht, welche für gewöhnlich genügt, kann durch Anwendung von zwei und mehr Cylindern von verschiedener Weite leicht eine doppelte und mehrfache Luftschicht hergestellt werden.

stanzen, welche über  $100^{\circ}$  sieden, genügt bloße Luftkühlung. An dem seitlichen Tubus  $t_2$  (Fig. 89) ist ein punktiert gezeichnetes Chlorcalciumrohr  $C$ , für alle Fälle vorgesehen, wo hygroskopische Substanzen untersucht werden oder wo die Temperatur des Kühlwassers unter dem Taupunkt der Luft liegt. In anderen Fällen kann dasselbe fortfallen, ebenso wie die feste Verbindung  $s$  zwischen dem äußeren Wasserrohr des Kühlers und dem Tubus  $t_2$  (Fig. 89). Im letzteren Falle gestattet ein dünner Platindraht (Figur 90,  $p$ ), den Kühler in jeder gewünschten Lage festzuhalten. Das äußere Wasserrohr  $K$  des Kühlers wird durch Glasansätze verhindert, am Tubus anzuliegen und größere Schichten Flüssigkeit zurückzuhalten. Um zu vermeiden, daß Tropfen kondensierter Flüssigkeit auf einmal in das Siedegefäß zurückfallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, reicht das Kühlrohr nicht ganz bis in das Siedegefäß hinein und ist am unteren Ende, wie aus Figur 89 und 90 ersichtlich wird, aufgeblasen und seitlich zusammengedrückt. Ein über die Brenneröhre des Brenners  $B$  geschobener horizontal durchbohrter Korkwürfel  $q$  gestattet den Luftzutritt in bequemer Weise zu regulieren. Wie früher schon angegeben wurde, ist für Regulierung der Flammenhöhe die Anwendung eines Präzisionshahns zwar nicht notwendig aber bequem.

Um den Brenner bequem richtig aufzustellen, wird die Stelle des Drahtnetzes, wo das Siederohr direkt oder nach Unterlegen von etwas Asbestpapier aufsteht, durch ein herabhängendes Häkchen oder Schleifen aus Kupferdraht markiert.

### Füllung des Apparats, Heizung, Einführung von Lösungsmittel und Substanz.

Das Lösungsmittel kann eingewogen oder einpipettiert werden. Zur Ersparrung von Rechnungen ist es zweckmäßig, 10 g Lösungsmittel (innerhalb eines Decigramms genau) zu verwenden; jedenfalls nimmt man aber so viel davon, daß die Flüssigkeit bei Siedehitze das Thermometer bedeckt. An dem Apparat ist eine Drahtschleife zum Aufhängen an der Wage vorgesehen.

Als Füllmaterial werden zunächst 5–10 g gewaschener und ausgeglühter Platintetraëder (Fig. 91) hinzugegeben, welche sich in folgender Weise herstellen lassen.

Dünnes Platinblech ( $100 \text{ cm}^2 = 2 \text{ g}$ ) wird eng zusammengerollt und darauf mit einer Schere unter jedesmaliger Drehung um  $90^{\circ}$  so zerschnitten, daß die abfallenden Stücke Tetraëderform erhalten.<sup>1</sup> Durch diese Gestalt ist ein Verlust durch Wegrollen vermieden. Das Gewicht jedes Tetraëders beträgt etwa 0,25 g. Die zwischen den Lagen der Platinfolie befindliche Luft befördert gleichmäßiges Sieden; Körperchen aus Platindrahtnetz verhindern das Stößen in geringerem Grade.

Das Anheizen geschieht in der Weise, daß man die Flamme vergrößert, bis die Flüssigkeit völlig siedet und das Thermometer bei noch etwas ver-



Fig. 91. Platintetraëder  
(natürliche GröÙe).

<sup>1</sup> HERÄUS, Hanau, liefert die Tetraëder auch fertig.

mehrter Flammenhöhe nur um einige Hundertstel Grade steigt.<sup>1</sup> :  
 meiden einer Überhitzung wird nicht mehr wie früher durch weitere  
 Regulierung der Flammenhöhe bewirkt, sondern in sicherer und be  
 Weise durch Nachfüllen des Füllmaterials in Portionen von etwa  
 weitere Zusätze eine Erniedrigung des Siedepunkts um höchstens  $\frac{1}{100}$   
 rufen. Über 16—20 g Füllmaterial werden kaum jemals nötig sein

Steht nicht die genügende Menge Platin zu Gebote, so wird nur  
 2—5 g, davon verwendet, als notwendig ist, um ein eventuelles St  
 Flüssigkeit durch das spezifisch schwerere, nicht so leicht aufzu  
 Material<sup>2</sup> in den Wirkungen zu mildern.

Im übrigen kann man bei nicht zu schweren Flüssigkeiten  
 Füllmaterial, Glas, Granaten etc. verwenden.

Wie Überhitzungen durch Füllmaterial weggenommen werden,  
 Beispiel mit Wasser zeigen:

#### Versuch I.

Füllmaterial	Siedetemperatur (willkürli
1 g Platintetraëder	0,39 °
3            "	0,332
5            "	0,300
7            "	0,280
9            "	0,265
11           "	0,260
13           "	0,260

#### Versuch II.

1 g Glaskügelchen	0,60°
3            "	0,45
5            "	0,38
Stoßen durch 2 g Platin beseitigt	
7            "	0,28
9            "	0,26
11           "	0,25
13           "	0,24
15           "	0,24

Zur Einführung der zu untersuchenden Substanz bedient man  
 weder der Pastillenform, des Platinsiebchens, oder, bei Flüssigkeiten, d  
 beschriebenen Einfüllpipette.

### Konstanz der Temperatur und Beschaffenheit des Lösungsmi

Als „richtiges Sieden“ hat BECKMANN früher<sup>3</sup> dasjenige bezeichn  
 das Thermometer sich konstant einstellt und seinen Stand auch n  
 ändert, wenn die Heizflamme mäßig vergrößert oder verkleinert wird  
 dem obigen Verfahren wird „richtiges Sieden“ am Einstellen einer k

<sup>1</sup> Unvollständiges Sieden würde ganz fehlerhafte Werte liefern.

<sup>2</sup> Gelegentlich lassen sich auch Silber und andere Metalle in geeign  
 (zusammengerolltes Blech, Schnitzel) gegen das Stoßen benutzen.

<sup>3</sup> Z. P. 15. 667.



temperatur und am Aufhören eines Temperaturrückgangs beim Zusatz von Füllmaterial zu der anfangs etwas überhitzten, lebhaft siedenden Flüssigkeit erkannt. In der Praxis zeigt sich nun, daß bei Zusatz von steigenden Mengen Füllmaterial die anfänglichen Temperaturschwankungen eher aufhören, als die Überhitzung ganz beseitigt wird. Wenn die Überhitzung im Lösungsmittel und in der Lösung die gleiche wäre, käme dieselbe für die Bestimmung der „Siedepunkterhöhungen“ nicht in Betracht.

Daß aber bei Lösungen die Siedeverhältnisse nicht immer die gleichen sind, wie beim Lösungsmittel, ergibt sich schon daraus, daß die Zugabe der Substanz bald zu reichlicherer Dampfentwicklung in kleineren Blasen führt, wodurch einem Stößen und einer Überhitzung entgegengewirkt werden muß, bald aber die Neigung zum Stößen und also die Bildung größerer, stärker überhitzter Dampfblasen befördert. Eine Verminderung der Überhitzung würde zu hohe, eine Vermehrung derselben zu geringe Molekularwerte, insbesondere bei verdünnten Lösungen liefern. Man wird deshalb Überhitzungen durch genügendes Füllmaterial thunlichst zu vermeiden suchen.

Je nach der Siedetemperatur des Lösungsmittels ist der Temperaturausgleich des Apparats und Thermometers nach dem Anheizen in etwa 10–15 Minuten so weit erreicht, daß die genaue Temperaturregulierung mit Füllmaterial erfolgen kann. Man sei im Ablesen nicht zu ängstlich, insbesondere nicht, wenn nach dem Einwerfen von Füllmaterial oder Substanz nur geringe Temperaturänderungen auszugleichen sind. Stets vergegenwärtige man sich den prozentualen Fehler, welcher durch eine fehlerhafte Temperaturbestimmung bedingt wird und den Umstand, daß Fehler von einigen Prozent gewöhnlich belanglos sind. In der Regel werden dann 5 Minuten hinreichen, eine Konstanz herzustellen. In 1 Stunde kann eine Serie von drei Bestimmungen vom ersten Anheizen ab einschließlic des eventuellen Pressens von Pastillen und der Wägungen gut erledigt werden.

Die Pastillen tariert man bequem insgesamt auf einem Uhrglas und trägt nach jedesmatigem Einführen von Substanz zurück. Während der Zeit der Wägung gleicht sich dann gewöhnlich die Temperatur wieder aus.

Da die eigentlichen Bestimmungen bei rasch löslichen Körpern nur 5–20 Minuten in Anspruch nehmen, lassen sich auch bei etwas variablem Barometerstand fast immer brauchbare Resultate gewinnen.

Beschaffenheit des Lösungsmittels. Unter Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln wird es nicht schwierig sein, konstante Temperaturen zu erhalten, wenn, wie vorausgesetzt, reines Lösungsmittel zur Verwendung gelangt.

Bei der Siedepunktmethode ist eine Verunreinigung des Lösungsmittels mit einer anderen flüchtigen Substanz deshalb von besonders großem Belang, weil hier alsbald ein Fraktionieren beginnen kann und eventuell durch Diffusion in die kälteren Luftschichten und folgende Kondensation dem Lösungsmittel leicht ein Teil der Beimischung entzogen wird. Damit geht her eine Änderung des Siedepunkts Hand in Hand. Ein Teil der Mißfolge mit der Siedepunktmethode ist auf Verwendung nicht genügend gereinigter Lösungsmittel zurückzuführen.

Bei nicht genügend gereinigtem Äther, alkoholhaltigem Chloroform u. s. w. läßt man den Siedepunkt fortwährend langsam ansteigen, und es ist unmöglich, eine völlige Konstanz zu erreichen. Da dieses Ansteigen nur langsam

nach hundertstel Graden erfolgt, lassen sich bei raschem Arbeiten unb-  
desselben annähernd richtige Bestimmungen erzielen.

Ein Versuch mit Benzil (Mol.-Gew. = 210) in einem nicht l-  
siedenden Äther<sup>1</sup> mag dies illustrieren:

Äther für sich.			Bestimmung.	
Während des Siedens in	Steigerung des Siedepunkts		g-Substanz auf 100 g Lösung.	Erhöhung b
10 Minuten	0,06		1,21	0,11
weiteren 9 "	0,02		2,41	0,231
" 15 "	0,04		5,06	0,505
" 23 "	0,045		7,54	0,750
" 16 "	0,025			

Von den solchen Versuchen anhaftenden Unsicherheiten wird n-  
aber gern nach Möglichkeit frei zu machen suchen.

Dieses geschieht einmal durch geeignete Reinigung und Frak-  
tion mit LINNEMANN'schem Aufsatz, bis die Flüssigkeit innerhalb einiger  
Grade übergeht, sodann durch eine Aufbewahrung, welche die n-  
liche Veränderung bzw. Zersetzung möglichst ausschließt. Um  
die Mengen reinen Lösungsmittels, welche zu einer Molekulargewicht-  
bestimmung nötig sind, zur Verfügung zu haben, wird die beim Fraktioni-



Fig. 92. Destilliervorlage  
( $\frac{1}{10}$  der wirklichen Größe).



Fig. 93. Pipette zum Aufbewahren  
Lösungsmittel ( $\frac{1}{10}$  der wirklichen Größe).

haltene reine Fraktion in der mit Chlorcalciumrohr verschlossenen  
(Fig. 92) aufgefangen.

Nach Entfernung des Chlorcalciumrohrs taucht man in den d-  
eignetes Drehen mit Flüssigkeit stets leicht zu füllenden seitlichen Tu-  
rechte Ende der Pipette (Fig. 93), von der Form des SPRENGEL-Os-  
schen Pyknometers und saugt unter Vorlegung eines Chlorcalciumr-  
anderen Ende dieselbe voll. Auf diese Weise wird das ganze Des-  
Pipetten gefüllt und durch Abschmelzen der Kapillarenden unter V-  
gebracht. Lichtempfindliche Substanzen sind an einem dunklen O-  
eventuell in Pipetten von braunem Glase aufzubewahren.

Die Entleerung geschieht nach Abschneiden der Endspitzen e-  
unter Einblasen trockner Luft. Die entleerten Pipetten werden imme-  
zu neuen Füllungen verwendet und schließlich, gar zu verkürzt, in  
Kapillarenden versehen.

Die Aufzählung einer Anzahl von Versuchsergebnissen wird an-  
ein Urteil über die Brauchbarkeit der neuen Methode ermöglichen.

<sup>1</sup> Handelsmarke: „Äther pro narcosi“, ERDMANN.

g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
---------------------------------------	----------	--------------------------------

## Lösungsmittel: Anilin.

Molekulare Erhöhung für 100 g nach den früheren Versuchen = 32,2°.

Triphenylmethan (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH = 244 (736,5 mm Druck).

0,88	0,130	218
2,53	0,342	238
4,39	0,576	245

## Lösungsmittel: Benzol.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 26,1°.

Benzil (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub> = 210 (741 mm Druck).

1,68	0,204	215
3,81	0,460	216
5,33	0,644	216

## Lösungsmittel: Äthylalkohol.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 11,5°.

Salicylsäure (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)COOH = 138 (739 mm Druck).

2,24	0,179	144
4,80	0,405	136
6,98	0,595	135
10,28	0,885	134

## Lösungsmittel: Chloroform.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 35,9°.

Benzil, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub> = 210 (737 mm Druck).

0,82	0,140	211
1,69	0,282	215
3,55	0,597	214

## Lösungsmittel: Äther.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 21,1°.

Benzil, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub> = 210 (741 mm Druck).

1,19	0,120	209
2,98	0,303	208
5,02	0,506	210
9,51	0,913	220

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, daß noch eine sehr große Anzahl  
 ger Methoden oder abgeänderter Apparate für die von uns beschrie-  
 Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen worden  
 Die schon damals sehr umfangreiche Gesamtlitteratur des Gegenstandes  
 man bis zum Jahre 1889 in den Berichten der deutschen chemischen  
 schaft Band 22, S. 1084 zusammengestellt.

## Schmelzpunktsbestimmung.

*Bestimmung im Kapillarrohr im Doppelbade.*

*Korrektur der Thermometer.*

*Füllungsmaterial der Bäder.*

*Der eigentliche Schmelzpunkt.*

*Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.*

*Bestimmung bei sehr hoch schmelzenden und sog. unschmelzbaren Substanzen.*

Wir verdanken LANDOLT<sup>1</sup> die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen größerer Mengen mit direkt eingetauchten Thermometer;

Erhitzen der Substanz in Kapillarröhren verschiedener Form, auch PICCARDScher Röhrchen<sup>2</sup> in Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Das LÖWESCHE<sup>3</sup> Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird. Ein dem letzten ähnliches Verfahren hat CHRISTOMANOS<sup>4</sup> beschrieben. Nach WOLFF<sup>5</sup> soll das Löwische Verfahren bei Verwendung eines recht dünnen Platindrahts sehr gute Resultate geben.

Die Resultate LANDOLTS sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muß als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von etwa 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung größerer Quantitäten läßt sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln.

Im Spezialfall verfuhr er folgendermaßen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagenzrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glascylinder, unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber — ohne daß der Erstarrungspunkt konstant wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen mittels der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode giebt nach LANDOLT ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

<sup>1</sup> Z. P. 4. 357. — <sup>2</sup> B. 8. 687. — <sup>3</sup> Z. A. 11. 211. — <sup>4</sup> B. 28. 1093.

<sup>5</sup> Dingler, Polyt. Journ. 217. 411. u. 220. 529.

## Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktsbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarröhren vor, schon weil man sie mit minimalen Substanzmengen ausführen kann.

Verfasser bedient sich für gewöhnlich des von GRÄBE<sup>1</sup> angegebenen Apparates. Er besteht aus folgender Art von Doppelbad. In einen Kolben aus Jenenser Glas, der sich erfahrungsgemäß auch bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure sehr lange widerstandsfähig erweist, wird ein gewöhnliches Reagenzglas gehängt, dessen Länge und Durchmesser so gewählt ist, daß es ohne weitere Befestigung mit seinem Ringe auf dem Halse des Kolbens aufliegt. Man füllt den Kolben und auch das Reagenzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure. In das Reagenzglas stellt man das Thermometer. Um an ihm das Kapillarröhrchen zu befestigen, pflegt man sich eines Gummiringes zu bedienen, der doch bei höherem Schmelzpunkt der Substanz bald von den sauren Dämpfen der Schwefelsäure unter gleichzeitiger, sehr unangenehmlicher Schwärzung der Säure selbst zerstört wird.

Andere versuchen das Kapillarröhrchen mittels Platinrahts zu befestigen; dieser pflegt aber bald vom Thermometer herunterzurutschen. MICHAEL<sup>2</sup> hat deshalb empfohlen, den zu Schmelzpunktsbestimmungen dienenden Thermometern 20–30 mm oberhalb der Kugel ein Glaspünktchen anschmelzen zu lassen, womit dieser Übelstand beseitigt ist.

Doch läßt sich jede Sonderbefestigung des Kapillarröhrchens am Thermometerrohr vermeiden, wenn man so verfährt, als man die Kugel des Thermometers durch Eintauchen mit wenig Schwefelsäure versieht, und durch diesen möglichst kleinen Tropfen das Kapillarröhrchen zieht, es gleichzeitig weiterhin am Thermometer entlang treibend. Die Adhäsion durch die Schwefelsäure ist dann so stark, daß das Kapillarrohr, obgleich es, so weit man es mit den Fingern faßte, frei von Schwefelsäure geblieben ist, dennoch so fest am Thermometer haftet, daß man es jetzt ohne sein Abfallen befürchten zu müssen, in die Schwefelsäure des Reagenzrohrs mit ihm eintauchen und nach beendiger Bestimmung und genügendem Erkalten wieder mit ihm zusammen herausheben kann.

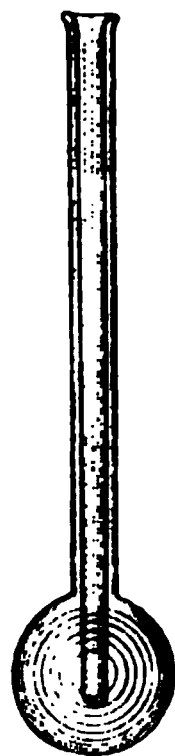


Fig. 94. Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung nach GRÄBE.

## Korrektur der Thermometer.

Nach REISSERT<sup>3</sup> soll man den Nullpunkt der für diese Bestimmungen dienenden Thermometer von Zeit zu Zeit feststellen und die entsprechende Korrektur bringen. Man muß sie für den herausragenden Quecksilberfaden nach ihm ausführen, da ohne sie, infolge der sehr verschiedenen großen Fehler der Thermometer, Differenzen von mehreren Graden eintreten können. Ist man im Besitz der RIMBACHSchen Tabellen, die sich in den Berichten der deutschen

<sup>1</sup> Ann. 238. 320. — <sup>2</sup> B. 28. 1629. — <sup>3</sup> B. 23. 2241.

chemischen Gesellschaft<sup>1</sup> abgedruckt finden, so ist die Anbringung d  
rektur eine äußerst einfache Operation. Die Korrektur nach Korr  
liefert dagegen nach RIMBACH bei langen Fäden zu niedrige, bei k  
hohe Werte.

Zumeist wird aber auf derartige Korrekturen kein Wert gelegt,  
dieses oft wünschenswert wäre. ROTH,<sup>2</sup> der einen auch ohne An  
von Korrekturen recht genaue Zahlen angeben  
den vorhergehendensich anschließenden Appar  
struiert hat, äußert sich über diese Angelegen  
gendermaßen:

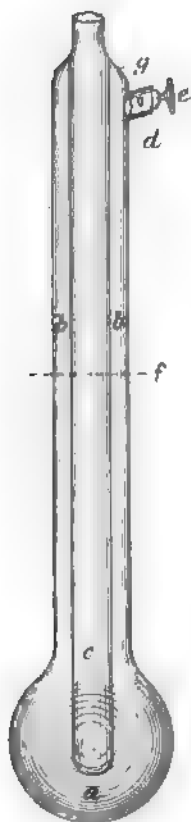


Fig. 95. ROTHs  
Apparat.

Die Angaben über den Schmelzpunkt eines  
beziehen sich in den chemischen Abhandlungen  
gemeinen auf den unkorrigierten Schmelzpunkt d  
In den meisten Fällen wird die Korrektur vern  
trotzdem die Angaben durch die Korrektur so  
die Litteratur, als auch für den praktischen C  
erhöhten Wert erhalten. Würde die Korrektu  
gehendens eingeführt, so würden die jetzt so häufig  
renzen zwischen den angegebenen und den gel  
Zahlen vielfach fortfallen. Für denjenigen, wel  
Schmelzpunkt eines neuen Körpers bestimmt,  
glatte Schmelzen desselben vielleicht Hauptzw  
Operation sein. Einem anderen jedoch, wel  
Schmelzpunkt später als Hilfsmittel zur Inden  
des Körpers benutzen will, ist eine vollständig  
einstimmung seines gefundenen Schmelzpunkts u  
angegebenen höchst erwünscht, ja für ihn nötig.

Die Differenzen in den Angaben unkorrigierter  
punkte werden wahrscheinlich noch dadurch ve  
daß die Bestimmungen derselben nicht einheitlich  
Zum Teil werden sie ausgeführt, indem man das  
meter direkt in Schwefelsäure eingetaucht, zum T  
der Methode von ANSCHÜTZ, die von der GRÄBER  
nur durch die Form des Apparats unterscheid  
sich das Thermometer dem größten Teil seine  
nach in einem Luftbade befindet. Die mittlere  
ratur wird bei letzterer Methode eine größere  
ersterer und demgemäß auch die Differenz zwis  
gefundenen Schmelzpunkten eine größere sein.

Um nun Schmelzpunktsbestimmungen stets u  
selben Bedingungen ausführen zu können und der jedesmaligen E  
derselben zu entgehen, habe ich obenstehenden Apparat konstru  
dessen Gebrauch ich gleich direkt den korrigierten Schmelzpunkt al  
können hoffte.

In einen Rundkolben a von 65 mm Durchmesser und 200 mm  
28 mm weitem Halse b ist ein 15 mm weites Glasrohr c bis 17  
Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlos

<sup>1</sup> B. 22. 3072. — <sup>2</sup> B. 19. 1970.

Bei *g* mit dem Kolbenhalse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paßt ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich ebenfalls eine seitliche Öffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure bis zur Marke *f* etwa gefüllt, dann wird der Stöpsel *e* so eingefügt, daß die beiden seitlichen Öffnungen von *e* und *d* korrespondieren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heißer Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Meine nächste Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, ob in diesem Luftbade überall eine gleiche Temperatur herrschte, oder ob in verschiedener Höhe desselben Temperaturdifferenzen auftreten. Letzteres ist der Fall; doch sind die gefundenen Differenzen sehr geringe. Beim Anwärmen (60—70°) besteht eine Differenz von 8°, die sich aber durch verlangsames Erwärmen auf 3—4° herabdrücken läßt. In höherer Temperatur tritt allmählich auch bei fortschreitendem Erwärmen von selbst ein Ausgleich ein, und gegen 250° beträgt die Differenz wiederum 3—4°; ein weiterer Ausgleich der Temperaturen findet nun nicht mehr statt. Die Größe der Korrektur, welche diese Differenz bei einer Schmelzpunktsbestimmung hervorruft, ist = 0,16°, eine Größe, die wir um so mehr vernachlässigen dürfen, als auch die jetzige Methode der Schmelzpunktskorrektur gleich große, ja größere Differenzen nicht ausschließt.

Hiernach müßten die in vorbeschriebenem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte korrigierte sein. Und in der That wies ich experimentell nach, daß die gefundenen Schmelzpunkte mit solchen, die in freier Schwefelsäure bestimmt und nach bekannter Formel<sup>1</sup> korrigiert sind, so nahe, wie es Beobachtungsfehler zulassen, übereinstimmen.

Ich benutzte zu den folgenden Bestimmungen ein und dasselbe Thermometer. Bei den Bestimmungen in freier Schwefelsäure tauchte es bis —10° einer Skala in dieselbe ein. Bei den Bestimmungen im Schmelzpunktsapparat war das Thermometer bis 280° von Schwefelsäure umgeben.

	Schmelzpunkt bestimmt in			
	mittl. Temp.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Apparat	korrig.
Benzoesäure . . . . .	35°	121,5°	123°	123,3°
Harnstoff . . . . .	35	132	135,5—134	134,1
α-Pikolinsilberdoppelsalz . .	35	154	156,5—157	157
Pyridinsilberdoppelsalz . .	40	174,5	178	178,4
β-Dinitronaphtalin . . . . .	35	168,5	172	172,2
Nikotinsäure . . . . .	50	228	235	234,6

Praktisch hat sich der Apparat aufs beste bewährt. Die Schwefelsäure, welche ich vor einem Jahre einfüllte, ist heute noch ebenso farblos und nahezu demselben spezifischen Gewicht wie damals. Vor allem aber ist hervorzuheben, daß sich in ihm die Schmelzpunktsbestimmungen sehr scharf aus-

<sup>1</sup>  $0,000156 a (t - t_0)$ .

*t* Ablesung des Thermometers.

*t*<sub>0</sub> die Temperatur.

*a* die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens.



führen lassen, weil so leicht kein Überhitzen der Schwefelsäure eintritt, ob schon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden muß. Einerseits verhindert die im Apparate befindliche verhältnismäßig große Menge Säure ein solches Überhitzen, andererseits wird durch den Druck, welchen die hohe Säule in *b* auf *a* ausübt, ein ausserordentlich lebhafter Austausch zwischen den kälteren und wärmeren Säureschichten bewirkt, wodurch einem Überhitzen gleichfalls energisch entgegengesetzt wird. Demgegenüber hebt ROTH als einzigen Übelstand des Apparats hervor, daß sich in ihm Temperaturen, die über 250° liegen, schwierig erreichen lassen.

### Füllungsmaterial der Bäder.

Für gewöhnlich werden beide Apparate mit Schwefelsäure wegen ihres hohen Siedepunkts gefällt. Man kann aber auch Olivenöl, Glycerin und ähnliches anwenden. Weiteres hierüber finden wir noch bei MICHAELS Verfahren zur Schmelzpunktsbestimmung unter besonderen Verhältnissen.

Für unter 100° schmelzende Körper kann natürlich auch Wasser dienen. Zu den unter 100° schmelzenden Körpern gehören nun alle Fette, von denen besonders oft Schmelzpunktsbestimmungen zu machen sind. Da nun Fett und Wasser aufeinander nicht wirken, braucht das Kapillarröhrchen unten nicht geschlossen zu sein und schon BOUIS<sup>1</sup> hat daraufhin folgende elegante Methode gerade zur Bestimmung ihres Schmelzpunkts angegeben.

Man taucht ein beiderseits offenes Kapillarröhrchen etwa  $\frac{1}{2}$  cm tief in das geschmolzene Fett, läßt dieses im Röhrchen erstarren, und befestigt es alsdann mit einem Kautschukring am Thermometer. Nunmehr beobachtet man den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen des Wassers, im inneren Reagenzglas des GRÄBE'schen Apparats etwa, Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt. Die vom Verfasser außerordentlich oft benutzte Methode giebt bei Stearinsäure, Palmitinsäure und Gemischen von diesen ausgezeichnete, sehr zuverlässige Resultate.

### Der eigentliche Schmelzpunkt.

Nach REISSERT,<sup>2</sup> der sich sehr ausführlich mit der Frage beschäftigt hat, welcher Punkt als der wahre Schmelzpunkt anzusehen ist, ist der des beginnenden Schmelzens als eigentlicher Schmelzpunkt anzugeben. Weil die Temperatur innerhalb der Kapillarröhre stets etwas niedriger als an ihren Wänden ist, schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Partien, und die Verflüssigung dieser ersten Anteile liegt eben der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Kapillare nach dem Füllen der Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nun an den jetzt noch am Glase haftenden Teilchen den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Zu welchen Irrthümern ungenaue Schmelzpunktsbestimmungen führen können, zeigt die noch im Jahre 1895 auf derartiges hin aufgestellte Be-

<sup>1</sup> Ann. 44. 152. — <sup>2</sup> B. 23. 2241.

Empfehlung HOWES,<sup>1</sup> daß die Phtalsäure in zwei Modifikationen, nämlich einer bei 203° und einer bei 184° schmelzenden existiere. Er wollte danach in der Litteratur eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Phtalsäure einführen, indem er annahm, daß in dem einen Falle die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er ist zum großen Teil auf seine Schmelzpunktbestimmungen hin die früher oft diskutierten und schließlich seit langem im verneinenden Sinne entschiedene Frage über die Isomerie der 1,2- und 1,6-Benzolderivate wieder angeregt, und im entgegengesetzten Sinne entschieden zu haben geglaubt. Doch zeigten die Untersuchungen GRÄBES,<sup>2</sup> der die Angaben HOWES prüfte, daß von einem bestimmten Schmelzpunkt der Phtalsäure in den üblichen Apparaten überhaupt nicht die Rede sein kann.<sup>3</sup> Je nach der Art des Erhitzens, der Länge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrchens kann man das Schmelzen bei jeder beliebigen, zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken. In der Regel beobachtete er es bei 195°, etwas tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. Vielleicht ist aber die Bestimmung auch des Schmelzpunktes der so leicht in Anhydrid bildenden Phtalsäure nach der neuen Methode MICHAELS, die wir zum Schluss dieses Abschnittes bringen, in zuverlässiger Weise zu ermöglichen. Dieses Beispiel zeigt gewiß deutlich, von welchem Interesse zuverlässige Schmelzpunktsbestimmungen sein können und wie erfreulich die Verbesserung der Methoden hierfür ist.

### Das Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.

Erfahrungsgemäß drücken Verunreinigungen den Schmelzpunkt fast stets auf auffallend starkem Maße herab. Als besonders markantes Beispiel sei die Mitteilung SALKOWSKIS<sup>4</sup> angeführt, der zufolge ein Gemisch von 5 Teilen Hydrozimmtsäure und 65 Teilen Phenyllessigsäure schon bei 21° schmilzt und bei Zimmertemperatur lange flüssig bleibt, während reine Hydrozimmtsäure bei 77°, reine Phenyllessigsäure bei 47,5° schmilzt.

Das Gegenteil ist nur sehr selten beobachtet; so erwähnt WALLACH,<sup>5</sup> daß unreine Präparate von Kampferderivaten höher schmelzen als die reinen.

Auch zeigen ganze Körperklassen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte ein bestimmtes Verhalten. So differieren Ortsisomere, die fast den gleichen Schmelzpunkt zeigen, in dem Schmelzpunkte ihrer Acetylderivate zumeist bedeutend, und der Schmelzpunkt der Hydrazone<sup>6</sup> wird nur bei raschem Erhitzen konstant gefunden.

Besondere Schwierigkeiten bereiten Schmelzpunktsbestimmungen, wenn das Material, von dem sie bestimmt werden sollen, zur Wasserabgabe neigt. Wir seien hierfür die Erfahrungen mit dem Schmelzpunkt der Camphoronure angeführt. KACHLER<sup>7</sup> giebt ihn zu 110° oder 115° an, und sagt bereits, daß er schwer zu bestimmen sei. KISSLING<sup>8</sup> fand ihn bei 137°. Später fanden KACHLER und SPITZER,<sup>9</sup> daß der Schmelzpunkt nicht genau zu

<sup>1</sup> *Am. Ch.* 18. 390. — <sup>2</sup> *B.* 29. 2802. — <sup>3</sup> *Ann.* 238. 321. — <sup>4</sup> *B.* 18. 321.

<sup>5</sup> *B.* 25. 919. — <sup>6</sup> *B.* 23. 1583. — <sup>7</sup> *Ann.* 159. 288. — <sup>8</sup> *Dissert.* Würzburg 1878.

<sup>9</sup> *M. Ch.* 6. 176.

bestimmen ist. Wird die Säure in ein enges dünnwandiges Röhrchen eingefüllt und dieses allmählich im Schwefelsäurebade erhitzt, so beginnt dieselbe zwischen  $135\text{--}140^\circ$  zu schmelzen, und bei erneutem Erhitzen der erstarrten Substanz schmilzt diese schon viel niedriger. Um also die Wasserabspaltung möglichst zu vermeiden, wäre bei der Schmelzpunktsbestimmung nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Schmelzen zu erhitzen. Wird das, die lufttrockene Camphoronsäure enthaltende Röhrchen in eine bereits auf  $140^\circ$  erhitzte Schwefelsäure gebracht, so bleibt die Substanz im Röhrchen zunächst unverändert und kommt erst nach weiterem Erhitzen über  $150^\circ$ , etwa bei  $158^\circ$ , zum Schmelzen. Wenn die lufttrockene Substanz dagegen längere Zeit auf  $100\text{--}120^\circ$  erhitzt wird, so verwandelt sie sich nahezu vollständig in die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ , welche konstant bei  $135\text{--}136^\circ$  schmilzt. REYHER<sup>1</sup> fand, daß beim raschen Erhitzen, wenn das Schmelzröhrchen erst bei etwa  $120^\circ$  in das Ölbad getaucht wurde, die Säure bei  $147^\circ$  unter Wasserabspaltung zu schmelzen anfing, bei  $151^\circ$  war Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Erwärmte er dagegen ganz langsam bei kleiner Flamme, so war der Beginn des Schmelzens bei  $138^\circ$ , deutliches Schmelzen bei  $139\text{--}141^\circ$ , bei  $141,5^\circ$  Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Nach HESS<sup>2</sup> schmilzt reine Camphoronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$  beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb  $100^\circ$  nur langsam, d. h. pro Minute nur etwa einen Grad steigen läßt, bei  $136\text{--}137^\circ$ , indem sie schon vorher unter Wasserverlust, wenigstens größtenteils, in die Anhydrocamphoronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  übergegangen ist. Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktskapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen  $148\text{--}150^\circ$  ein. BREDT<sup>3</sup> hat dann gefunden, daß Camphoronsäure nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  den Schmelzpunkt  $136\text{--}137^\circ$  zeigt. Aus diesen angeführten Daten verschiedener Beobachter sehen wir, daß das höhere oder niedrigere Schmelzen der Camphoronsäure vom schnellen oder langsamen Erhitzen des Bades abhängt. Außerdem variiert sie noch je nach der Weite des Schmelzröhrchens, indem in engeren Röhrchen ein früheres Schmelzen als bei weiten, wie es REISSERTS Anschauungen entspricht. Die durch das Erhitzen bald mehr bald weniger begünstigte Wasserabspaltung wird wohl hauptsächlich Ursache dieses Verhaltens sein, indem dadurch statt einer einheitlichen Substanz Gemische der Säure mit ihrem Anhydrid zum Schmelzen gebracht werden müssen. Ähnliche Erscheinungen, wie die mitgeteilten, beobachtet man auch bei weiteren Säuren der Kampferreihe<sup>4</sup> sowie an der Trimethylbernsteinsäure<sup>5</sup> u. s. f.

Daß in manchen Fällen ganz sicher der Wassergehalt Ursache des Verhaltens beim Schmelzen ist, folgt aus der Beobachtung WOLFFENSTEIN<sup>6</sup> am Platindoppelsalz des salzsauren Kaseins, welches mit einem Molekül Wasser  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krystallisiert. Das wasserhaltige Salz schmilzt nämlich bei ca.  $78^\circ$ , wenn man es plötzlich in einen auf die betreffende Temperatur erwärmten Schmelzpunktsapparat bringt. Hingegen schmilzt es erst bei  $175^\circ$ , wenn es in gewöhnlicher Weise langsam in den Schmelzapparat erwärmt wird, da das Wasser sehr leicht weggeht. D

<sup>1</sup> Dissertat. 41. — <sup>2</sup> B. 28. 2687. — <sup>3</sup> Ann. 226. 252. — <sup>4</sup> B. 28. 1851.

<sup>5</sup> Ann. 292. 78. — <sup>6</sup> B. 27. 2617.

wasserfreie Salz zeigt bei den verschiedenen Erwärmungsarten keinen Unterschied im Schmelzpunkt.

Manche Substanzen zeigen auch sozusagen Doppelschmelzpunkte, indem der Beginn des Schmelzens und das volle Schmelzen weit auseinanderliegen. Dahin gehört z. B. das p-Azophenetol.<sup>1</sup> Es schmilzt konstant bei 136° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° klar und durchsichtig wird.

Das Dibenzoylaceton<sup>2</sup> schmilzt bereits, wenn man es in ein 85—90° warmes Bad taucht, wird dann gegen 93° aber wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 101—102°.

### Schmelzpunktsbestimmungen von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen.

Schon RIBAN<sup>3</sup> stellte den Schmelzpunkt des Additionsproduktes der Salzsäure mit einem Terpen  $C_{10}H_{16}.HCl$ , das sehr leicht sein  $HCl$  abgibt, so fest, daß er ihn in einer mit salzsaurem Gas gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhre bestimmte. Da Chloranil vor dem Schmelzen bereits vollständig sublimiert, füllte GRÄBE<sup>4</sup> ein wenig davon in ein Kapillarröhrchen, schmolz dieses ebenfalls zu und konnte den Schmelzpunkt nun zu 290° bestimmen.

Die Verwendung von nachträglich zugeschmolzenen Röhrchen hat nun MICHAEL<sup>5</sup> in der erforderlichen Weise weiter entwickelt, und so seit dem Jahre 1895 die Schmelzpunktsbestimmungen organischer Verbindungen, deren Schmelzpunkt man bis dahin zum Teil überhaupt nicht ermitteln konnte, ermöglicht. Einige von diesen Körpern, wie die Fumarsäure,<sup>6</sup> entgingen bis dahin der Bestimmung, da sie, bevor die nötige Temperatur erreicht wird, sublimieren; sonstige, wie die Dibrombernsteinsäure,<sup>7</sup> werden vor der Schmelzung zersetzt; während der Schmelzpunkt bei anderen Produkten so hoch liegt, daß die vorher beschriebenen und bis dahin angewandten Apparate zur Ermittlung desselben sich nicht eignen. Da man durch das Fehlen dieser so charakteristischen Eigenschaft häufig den langen Weg der Analyse und des Studiums der Zersetzungen des Körpers anzutreten genötigt ist, so schien ihm mit Recht eine Methode, bei deren Anwendung die große Mehrzahl der bisherigen Ausnahmen verschwindet, von Interesse zu sein.

Bei diesen Versuchen ist er von zwei Gedanken ausgegangen; zunächst schien es nicht ausgeschlossen, daß, wenn man die zersetzliche oder sublimierbare Substanz in eine Flüssigkeit bringt, die schon bis ziemlich nahe zu dem betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist, und dann rasch weiter erhitzt, die Zersetzung bzw. Verflüchtigung des Körpers vermieden werde; dann schien es wohl möglich, daß ein Zuschmelzen des Röhrchens, wodurch man einen etwas größeren Druck erreichen kann, in der gleichen Richtung wirken werde.

Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten, die unter 300° liegen, hat er den umseitig abgebildeten, von ihm schon früher konstruirten Apparat benutzt, mit der Abänderung, daß ein enges, unten zugeschmolzenes und oben

<sup>1</sup> B. 25. 3332. — <sup>2</sup> B. 26. R. 874. — <sup>3</sup> B. Par. 24. 14. — <sup>4</sup> Ann. 263. 19.

<sup>5</sup> B. 28. 1629. — <sup>6</sup> Ann. 188. 87. — <sup>7</sup> Ann. Suppl. II, 90 und B. 18. 739.

rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem 1 meter, sich leicht auf und nieder bewegen läßt. Etwa 30—40 mm über unteren Ende dieses Schiebers wurde das schon erwähnte Glaspunktglas geschmolzen und dicht darüber ein Stück Platindraht zuerst angebunden nun zwei oder dreimal locker um den Schieber gewunden; man erhält eine Spirale, die dazu dient, die Schmelzröhrchen zu tragen.

Man hat also bisher bei organischen Körpern, deren Schmelzpunkte höher als 300° liegen, sich meistens damit begnügt, diese Thatfachen zu führen, trotzdem jetzt das bis zu 500° gehende 1 meter überall zugänglich ist. Als Flüssigkeit zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die zwischen 300—400° liegt, zeigt sich nach MICHAEL gewöhnliches Paraffin am besten, wovon aber vorher etwa ein Drittel abgedunstet werden muß. Dasselbe läßt sich zuerst bis auf 40° erhitzen. Leider fällt beim Gebrauch des Paraffins der Siedepunkt allmählich, man kann aber eine ziemlich große Anzahl von Bestimmungen ausführen, bevor der Siedepunkt bis auf 380° gefallen ist. Der Schmelzpunktsapparat für so hohe Temperaturen am besten aus schwer schmelzbarem Glas geblasen und die Kugel des äußeren Erhitzungsrohrs war weggelassen; auch die Schmelzröhrchen waren bei Bestimmungen von hochschmelzenden Körpern aus schwer schmelzbarem Glas bereitet, da sonst kleine Explosionen stattfanden. Es ist bei Bestimmungen in Paraffin unerlässlich, daß man durch Benutzung eines Rührers für gleichmäßige Verteilung der Wärme sorgt und zum Vermeiden der Überhitzung ist es notwendig, die mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbestwanne über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der 1 meterkugel zu schieben.

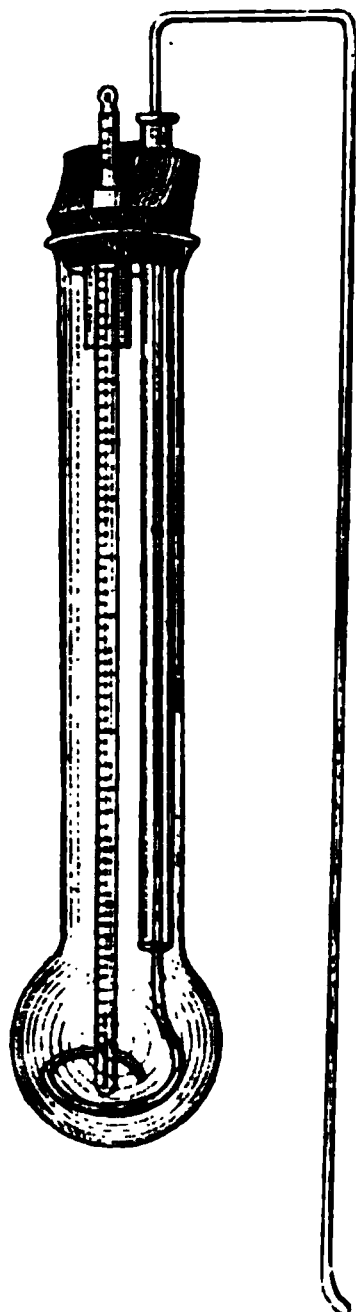


Fig. 96. MICHAEL'S Apparat.

Für Schmelzpunkte, die zwischen 400—450° liegen, hat er keine dienliche Flüssigkeit ausfinden können, doch giebt es eine Anzahl organischer Verbindungen, die noch bedeutend höher siedend sind, aber einige davon, die untersucht wurden, zersetzten sich zu leicht bei hoher Temperatur, um verwertbar zu sein. In seinen Versuchen bei Temperaturen von 400° wurde ein Metallbad benutzt, worin der Schmelzpunktsapparat so weit getaucht war, daß das Schmelzröhrchen sich wenig unter dem Niveau des Metalls befand. Er überzeugte sich, daß man richtige Schmelzpunkte in einem solchen Bad erhalten kann, wenn man für gute Verteilung der Wärme sorgt. Es wurde dies erreicht, indem das untere Ende des Rührers aus Drahtwindungen bestand, wobei aber zu bemerken ist, daß eine Temperatur von 450° nur durch fortwährendes Bewegen des Rührers zu erreichen war. Unter diesen Umständen ist es jedoch schwierig, den Moment des Schmelzens zu beobachten. Dieses Hindernis ließ sich aber dadurch vermeiden, daß ein Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel reflektiert wurde. Die Schmelzröhrchen sollen einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da der Einfluß der Kapillarität auf den Schmelzpunkt bei Bestimmungen in geschmolzenen Röhren nach MICHAEL im allgemeinen größer ist als d



LANDOLT<sup>1</sup> bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Es ist zweckmäßig, beim Gebrauch des Schiebers gleichzeitig ein Röhrchen an dem Thermometer zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers zu erkennen; hervorzuheben ist aber, daß der richtige Schmelzpunkt meistens erst durch mehrere Versuche zu ermitteln ist.

**Fumarsäure:** Im offenen Röhrchen in auf 280° erhitzte Schwefelsäure eingetaucht, fand keine Schmelzung statt, und beim schnellen Erhitzen der Flüssigkeit sublimiert die Fumarsäure zum größten Teil unter 290° weg; bei dieser Temperatur schmilzt der geringe Rückstand; das gleiche Verhalten wurde beobachtet beim Einführen eines Röhrchens in auf 290° erhitzte Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, findet gegen 260° die Bildung von etlichen schwärzlichen Pünktchen statt, aber bei 286—287° liegt vollkommene Schmelzung vor. Bringt man ein zugeschmolzenes Röhrchen in auf 282° erhitzte Schwefelsäure, so sublimiert wenig von der Substanz, indem der Rest bei 287—288° schmilzt.

**Dibrombernsteinsäure:** Im offenen Röhrchen ist keine Schmelzung zu bemerken; die Säure fängt bei etwa 250° an sich zu verflüchtigen, und bei 280° ist alles als krystallinisches Sublimat im oberen Teil des Röhrchens. Im zugeschmolzenen Röhrchen von gewöhnlicher Temperatur an erhitzt, sind meistens gegen 250° einige schwarze Pünktchen bemerkbar und bei 255 bis 256° findet scharfe Schmelzung unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung statt. Eingetaucht bei 255° schmolz eine Probe erst bei 260—261°.

**Chloranilsäure:** Nach A. W. HOFMANN<sup>2</sup> fängt diese Substanz bei 150° zu sublimieren an, zwischen 210—220° geht sie rasch weg; aber schnell erhitzt, schmilzt sie unter Verkohlung. Die Sublimation beginnt schon im Wasserbad; im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen auf gewöhnliche Weise oder auch rasch erhitzt, ist fast die ganze Menge der Substanz wegsublimiert, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, aber am Schieber bei 278° eingetaucht, schmilzt sie im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen bei 283—284°, während also GRÄBE, wie oben mitgeteilt wurde, 290° gefunden hat.

**Theobromin:** Im offenen Röhrchen sublimiert es unter Zersetzung und es ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 329—330°, erstarrt bei 319—320° und schmilzt wieder bei 329—330°.

**Oxamid:** Im offenen Röhrchen erhitzt, sublimiert es zum größten Teil und der schwarze Rückstand bleibt unschmelzbar; das gleiche Resultat wird durch Einführen bei 410° erhalten; im zugeschmolzenen Röhrchen bei 410° eingeführt, schmilzt es unter Zersetzung bei 417—419°, obwohl auch in diesem Fall ein Teil vor der Schmelzung wegsublimiert.

**Indigblau:** Ein Schmelzpunkt des künstlichen Produkts ist, im offenen sowie im zugeschmolzenen Röhrchen und allmählich erhitzt, nicht zu bestimmen, da es sich dabei zersetzt. Im zugeschmolzenen Röhrchen bei 385° eingeführt, schmilzt es bei 390—392° zu einer purpurroten Flüssigkeit, indem gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Sehr bemerkenswert ist der Einfluß, welcher durch das Zuschmelzen des Röhrchens auf das Verhalten von Substanzen, z. B. der Fumarsäure, beim Erhitzen ausgeübt wird, und MICHAEL meint, daß dieser Unterschied kaum

<sup>1</sup> Z. P. 4. 371. — <sup>2</sup> Ann. 52, 59.

durch die dadurch veranlasste Druckzunahme erklärt werden kann, und daß besondere Versuche über den Einfluß des Drucks auf die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen zum Verständnis dieser Erscheinung notwendig sind. Er hebt hervor, daß bei manchen organischen Substanzen eine nicht unbeträchtliche Differenz vorkommt, wenn man die Schmelzpunkte nach der üblichen Methode im offenen, oder statt dessen im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Betrachten wir das über Schmelzpunktsbestimmungen Mitgeteilte, so sehen wir, daß Schmelzpunktsbestimmungen eigentlich nur mittels Kapillarröhrchen ausgeführt werden, daß der gefundene Punkt aber sehr von der verwendeten Methode abhängt, indem sie ihrerseits wieder Differenzen je nach der Weite des verwendeten Kapillarröhrchens zuläßt. Kurzum da, wo es sich um schwerbestimmbare Schmelzpunkte handelt, wird man diese am besten, sei es im offenen, sei es im geschlossenen Kapillarrohr, nach der im Vorangehenden empfohlenen, von REISSERT herrührenden Methode so bestimmen, daß man das gefüllte Kapillarröhrchen wieder entleert, und nun den Schmelzpunkt des an der Wand hängen gebliebenen Restes bestimmt, indem er so vom Durchmesser der Kapillare unabhängig gemacht wird, worauf man in seiner Mitteilung besonders angiebt, daß man auf diese Art verfahren ist.

## Siedepunktsbestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen.

### a) Methode von SIWOLOBOFF.

SIWOLOBOFF<sup>1</sup> empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Verbindung zu bestimmen gestattet. Er hat hierbei wohl unabsichtlich eine Idee von SCHUMANN<sup>2</sup> wieder verwendet, der auf diesem Wege, nämlich durch das dauernde Austreten von Luftbläschen aus der Kapillare das Stößen siedender Flüssigkeiten vermeiden wollte.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarröhrchen ein, welches bei A zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt dann so, wie zur Bestimmung des Schmelzpunkts (siehe dort).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einige Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau de

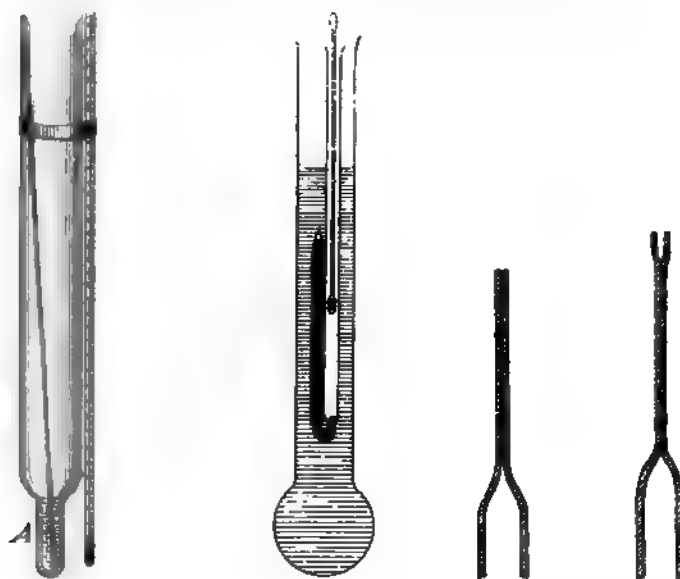
<sup>1</sup> B. 19. 795. — <sup>2</sup> Z. A. 9. 249.



punkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung einige Male wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare ist den Siedeverzug der Flüssigkeit und ist für jeden Versuch zu erneuern. **BILTZ**,<sup>1</sup> der die Methode **SIWOLOBOFFS** sehr empfiehlt, fand, als er den Siedepunkt einer kleinen Menge von Tetrabromäthan mit ihrer Hilfe bestimmen wollte, daß dieses sich bei Atmosphärendrucke zersetzt. Er verband das Substanzgläschen mit einer Saugpumpe und einem Manometer. Es gelang es ihm dann leicht, den Siedepunkt der wenigen Tropfen Substanz ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Er fand  $144^{\circ}$  bei 41 mm  $\bar{h}$ , während er von anderer Seite für große Substanzmengen zu  $139^{\circ}$  gegeben war.

#### b) Methode von SCHLEIERMACHER.

Die Methode von **SIWOLOBOFF** wird in vielen aber nicht in allen Fällen nützen, da ihre Resultate keine übermäßig genauen sein können. Sind solche nötig, so wird man das nicht schwierig ausführbare, wenn auch etwas umständliche Verfahren **SCHLEIERMACHERS** benutzen.



97. **SIWOLOBOFFS** Apparat. Fig. 98. **SCHLEIERMACHERS** Apparat nebst Zubehör.

Die Methode **SCHLEIERMACHERS**<sup>2</sup> ist für bei gewöhnlicher Temperatur feste flüssige Körper brauchbar, und gestattet die Feststellung des Siedepunkts mindestens gleicher Sicherheit wie die für größere Flüssigkeitsmengen benutzten Bestimmungsweisen.

Im wesentlichen gestaltet sich die Ausführung folgendermaßen. Die

<sup>1</sup> B. 30. 1206. — <sup>2</sup> B. 24. 944.

Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der außerdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls von Quecksilber erfüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade, bis sich Dampf aus der Substanz entwickelt, und liest in dem Moment, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln gleich hoch stehen, der Dampf also gerade Atmosphärendruck hat, das Thermometer ab, so erhält man die gesuchte Siedetemperatur.

Um das U-Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6—8 mm weiten Biegerohrs, das rein und trocken sein muß, an einem Ende zu einer etwa 1—2 mm weiten Kapillare aus (selbstverständlich so, daß kein Wasserdampf in das Rohr hineingelangt (Fig. 98).

Die Kapillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 50 mm langen Kapillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten (Fig. 98). Das Rohr wird nun zum U gebogen, so daß der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu läßt man an der bezeichneten Stelle das Rohr vor der Flamme auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel eintropft oder eventuell als Pulver einschüttet und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf läßt man in den offenen Schenkel Quecksilber einfließen (am bequemsten aus einer Hahnbürette oder Papiertrichter), bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich von selbst im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber gesammelt. Ist sie fest und teilweise an der Wand des geschlossenen Schenkels hängen geblieben, so bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, daß Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Kapillare entweicht. Dann läßt man vorsichtig soviel Quecksilber zufließen, daß das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Kapillare hinein mit der flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Kapillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der kapillaren Spitze nur eine minimale Luftblase (oder Blase eines gasförmigen Zersetzungsprodukts) zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne allen Einfluß ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zum Beginn der Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt. Die Verengerung an der Biegung verhindert dabei das Austreten des Flüssigkeitstropfens und den Eintritt einer Luftblase in den geschlossenen Schenkel (s. Fig. 98).

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizbad. Für Substanzen, die unterhalb 100° sieden, dient Wasser, für höher siedende Paraffin oder Schwefelsäure als Heizflüssigkeit. Als Gefäß

kann man ein nicht zu enges Heizrohr des V. MEYERSchen Dampfdichtapparats verwenden. Das U-Rohr wird darin mit seinen Schenkeln symmetrisch zur Axe und annähernd vertikal befestigt, etwa an einem darum geschlungenen Draht aufgehängt, so daß es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäßes und mit seiner kapillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. In dieses wird das Thermometer eingehängt, so daß sein Reservoir in der halben Höhe des vom Dampf erfüllten, geschlossenen Rohrendes steht. Durch die Einführung des Thermometers in das offene Rohr erhält man die Temperatur des Dampfes sicherer, als wenn man dasselbe in die Heizflüssigkeit eintauchen würde, weil so der Dampf und die Luft, deren Temperatur das Thermometer anzeigt, nahe unter gleichen Heizverhältnissen stehen. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 98.

Sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, daß das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblick, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, giebt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den „normalen Siedepunkt“ unter 760 mm Druck kann man ebenso leicht bestimmen, auch wenn der augenblickliche Barometerstand nicht der normale ist. Ist derselbe z. B. 750 mm, so wartet man, bis das Quecksilber im offenen Schenkel 10 mm höher steht, als im geschlossenen, dann ist der Druck des Dampfes gerade 760 mm und seine Temperatur der normale Siedepunkt. Es genügt dabei, die Höhendifferenz nach dem Augensmaß oder nach rohen Marken (Tintenstriche, Papierstreifen), welche man am Heizgefäß anbringt, abzuschätzen, da z. B. für Wasser eine Differenz von 3 mm einer Temperaturdifferenz von nur  $0.1^{\circ}$  ( $14 \text{ mm} = 0.5^{\circ}$ ) entspricht.<sup>1</sup> Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes, geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur der Heizflüssigkeit die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man erhält dann eine Reihe wenig schwankender Zahlen, als deren Mittelwert sich die gesuchte Siedetemperatur ergibt.

Wie die Dampfspannungsmethode der Destillationsmethode in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der der normale Siedepunkt bestimmt werden kann, überlegen ist, so bietet sie noch einen weiteren Vorteil hinsichtlich einer Fehlerquelle, welche wohl nicht immer berücksichtigt wird.

Wenn der Quecksilberfaden eines Thermometers zum Teil aus dem Raume, dessen (höhere) Temperatur bestimmt werden soll, herausragt, zeigt dasselbe bekanntlich zu niedrig. Der Betrag der anzubringenden Korrektur ist nicht immer mit Sicherheit anzugeben. Bei der Siedepunktsbestimmung durch Destillation liegt in der Regel (bei höheren Temperaturen) ein großer Teil des Fadens außerhalb des Destillationsgefäßes, während bei der beschriebenen Methode der Faden durchweg nahe dieselbe Temperatur wie die zu bestimmende besitzt infolge der hinreichenden Höhe des Heizgefäßes. Daß die erwähnte Korrektur unter Umständen nicht unerheblich ist, darf vielleicht durch ein Beispiel gezeigt werden. Das Anilin, welches in der weiter unten

<sup>1</sup> Auf den höchstens einige Millimeter hohen Flüssigkeitstropfen braucht bei der Beurteilung der Druckdifferenz keine Rücksicht genommen zu werden.

angeführten Beobachtung benutzt ist, ging im Destillationskolben bei  $179,5^\circ$  über. Dasselbe Thermometer ergab aus der Dampfspannung den Siedepunkt zu  $181,7^\circ$ . Die Differenz von  $2,2^\circ$  kommt allein auf Rechnung der gedachten Korrektur, die sich aus der Formel  $0,000156 \cdot a \cdot (t - t_0)$  berechnen läßt, wenn  $a$  die Länge des herausragenden Fadens in Graden,  $t$  die Siedetemperatur und  $t_0$  die Temperatur des herausragenden Fadens bedeuten. 0,000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas.

Beiden Methoden gemein ist die Bedingung der Reinheit und Unveränderlichkeit der Substanz und der Richtigkeit des Thermometers. Die Dampfspannungsmethode ist natürlich beschränkt auf Substanzen, die auch bei ihrer Siedetemperatur durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Sie ist ferner beschränkt auf Temperaturen, bei welchen sich die eigene Spannung des Quecksilberdampfes noch nicht bemerklich macht. Für sehr hohe Temperaturen könnte man das Quecksilber durch leichtflüssige Legierungen, die freilich schwieriger zu behandeln sind, ersetzen. Übrigens wurde bis zu Temperaturen von  $250^{01}$  und selbst  $300^\circ$  ein Einfluß der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet, und es scheint also der über dem Quecksilber liegende Flüssigkeitstropfen dasselbe längere Zeit am Verdampfen zu hindern.

Das geringste Quantum Substanz, welches zur Bestimmung erforderlich ist, ergibt sich aus der Bedingung, daß der Dampf gesättigt sein muß, daß also, sobald er den gegebenen Raum einnimmt, noch eine Spur der Substanz in flüssiger Form vorhanden ist. Ist  $v$  das Volumen des Dampfraums in Kubikcentimetern,  $d$  die Dampfdichte der Substanz,  $l$  das spezifische Gewicht der Luft bei der Siedetemperatur (rund 0,0012), so ist die erforderliche Menge mindestens  $v \cdot d \cdot l$ . Bei den oben angeführten Dimensionen des Rohr ist der Dampfraum mindestens 2 ccm. Für Wasser wären also beispielsweise 2 mg erforderlich. Da ein Überschuss nicht schadet, so empfiehlt es sich stets etwas mehr als die eben erforderliche Menge zu nehmen, es komme dann zufällige Verunreinigungen weniger in Betracht.

Bei der folgenden Zusammenstellung einiger Beobachtungen an Substanzen, die leicht rein zu erhalten waren, sei zuvor erwähnt, daß das Quecksilber nur durch Papiertrichter filtriert, sonst weder besonders gereinigt noch getrocknet war.

Die Glasröhren waren nur durch trockenes Auswischen mit Baumwolle gereinigt. Die Temperaturen bis  $110^\circ$  sind mit einem korrigierten Thermometer bestimmt, die höheren mit einem unkorrigierten. Letztere machen also keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch sind die Siedepunkte aus der Destillation und aus der Dampfspannung unter sich genau vergleichbar, da beide mit demselben Thermometer bestimmt sind. Die am Destillationspunkt angebrachte Korrektur wegen des herausragenden Fadens ist stets in Klammern beigesetzt. Von den Einzelbeobachtungen der Siedepunkte aus der Dampfspannung entsprechen die in der oberen Reihe angeführten steigender Temperatur, die der unteren Reihe sinkender Temperatur des Heizbades. Als Heizflüssigkeit wurden Wasser und Paraffin benutzt, nur f

<sup>1</sup> Der Siedepunkt einer kleinen Quantität Diphenyl wurde aus der Spannung  $251^\circ$  bestimmt, also in genügender Übereinstimmung mit dem zwischen  $250$  und  $251^\circ$  liegenden Angaben verschiedener Beobachter.

as Wasser selbst Kochsalzlösung, da im Paraffinbade wegen der hohen Verampfungswärme des Wassers im Vergleich zur spezifischen Wärme des Paraffins die Ablesungen stärker schwankten.

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen dürfte die Zuverlässigkeit der Dampfspannungsmethode zur Genüge darthun.

I. Schwefelkohlenstoff, durch mehrmalige Destillation über Wachs und Quecksilber gereinigt. Destillationspunkt:  $46,8^{\circ}$ .

Nach der Dampfspannung:

$$\begin{array}{cccccc} 46,7^{\circ} & & 46,4^{\circ} & & 46,8^{\circ} & \\ & 47,1^{\circ} & & 47,1^{\circ} & & 46,9^{\circ} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccccc} 46,7^{\circ} & & 46,4^{\circ} & & 46,8^{\circ} & \\ & 47,1^{\circ} & & 47,1^{\circ} & & 46,9^{\circ} \end{array}} \right\} \text{Mittel: } 46,8^{\circ}.$$

II. Wasser.

$$\text{Dampfspannung: } \begin{array}{cccc} 99,8^{\circ} & & 100,1^{\circ} & \\ & 100,2^{\circ} & & 100,0^{\circ} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccc} 99,8^{\circ} & & 100,1^{\circ} & \\ & 100,2^{\circ} & & 100,0^{\circ} \end{array}} \right\} \text{Mittel: } 100,0^{\circ}.$$

III. Toluol, „chemisch rein“. Destillationspunkt angegeben zu  $110,0^{\circ}$ .

$$\text{Dampfspannung: } \begin{array}{cccc} 110,3^{\circ} & & 110,6^{\circ} & \\ & 109,9^{\circ} & & 110,4^{\circ} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccc} 110,3^{\circ} & & 110,6^{\circ} & \\ & 109,9^{\circ} & & 110,4^{\circ} \end{array}} \right\} \text{Mittel: } 110,3^{\circ}.$$

IV. Amylalkohol, zweimal destilliert.

Destillationspunkt:  $130,1^{\circ}$  ( $\pm 0,7^{\circ}$ ).

$$\text{Dampfspannung: } \begin{array}{cccccc} 130,3^{\circ} & & 130,2^{\circ} & & 129,9^{\circ} & \\ & 130,2^{\circ} & & — & & 130,3^{\circ} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccccc} 130,3^{\circ} & & 130,2^{\circ} & & 129,9^{\circ} & \\ & 130,2^{\circ} & & — & & 130,3^{\circ} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mittel:} \\ 130,2^{\circ}. \end{array}$$

V. Anilin: zweimal destilliert.

Destillationspunkt:  $181,7^{\circ}$  ( $\pm 2,2^{\circ}$ ).

$$\text{Dampfspannung: } \begin{array}{cccccc} 181,7^{\circ} & & 181,8^{\circ} & & 181,6^{\circ} & \\ & 181,5^{\circ} & & 181,9^{\circ} & & 181,6^{\circ} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccccc} 181,7^{\circ} & & 181,8^{\circ} & & 181,6^{\circ} & \\ & 181,5^{\circ} & & 181,9^{\circ} & & 181,6^{\circ} \end{array}} \right\} \text{Mittel: } 181,7^{\circ}.$$

VI. Naphtalin, zweimal destilliert.

Destillationspunkt:  $214,6^{\circ}$  ( $\pm 3,6^{\circ}$ ).

$$\text{Dampfspannung: } \begin{array}{cccccc} 215,0^{\circ} & & 214,7^{\circ} & & 214,6^{\circ} & \\ & 215,5^{\circ} & & 214,9^{\circ} & & 214,9^{\circ} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccccc} 215,0^{\circ} & & 214,7^{\circ} & & 214,6^{\circ} & \\ & 215,5^{\circ} & & 214,9^{\circ} & & 214,9^{\circ} \end{array}} \right\} \text{Mittel: } 214,9^{\circ}.$$

Auch von anderen, so von MAIN<sup>1</sup> und von HASSELT<sup>2</sup> sind Apparate für diesen Zweck angegeben worden.

<sup>1</sup> Ch. N. 35. 59. — <sup>2</sup> Z. A. 18. 251.

## Sublimation.

### *Sublimation zwischen Uhrgläsern.*

- „ *im Porzellantiegel.*
- „ *im Kolben.*
- „ *in Röhren.*
- „ *unter Durchleiten eines Gasstroms.*
- „ *in Apparaten mit Wasserkühlung.*
- „ *im Vakuum.*

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden muß. In solchen Fällen hat man gewöhnlich gerade keinen Überfluß an Material, da die Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper beim Umkrystallisieren, Entfärben u. s. w. so viele, daß es für die Möglichkeit eines genaueren Studiums solcher Körper von größter Wichtigkeit ist, diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimation verwendeten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt. So äußerte sich GORUP-BESANEZ<sup>1</sup> im Jahre 1855 bereits über Sublimation im Laboratorium, und während die Technik die Frage längst gelöst hat, es in diesen immer noch an allgemein brauchbaren, fehlt es ganz sich bequem, ein verlustloses Arbeiten gestattenden Sublimationsvorrichtung. Von allen Methoden scheinen mir die für den luftverdünnten Raum zu rechnen die besten zu sein. Ihren vollen Wert haben diese aber in letzter Zeit durch die Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts erhalten, denn in diesem sind Alkaloide wie Chinin und Morphin unzerstörbar sublimierbar, was beim weiteren Studium dieser komplizierten Naturprodukte und ihnen nahestehender Abbauprodukte von größtem Interesse werden

### Einfachste Formen der Sublimation.

Die einfachste Vorrichtung bilden zwei mit dem Rande aufeinander gelegte Uhrgläser. Von KOLBE rührt der Vorschlag her, diese Sublimation zwischen Uhrgläsern speziell in folgender Art auszuführen: Diese werden einander abgeschliffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpapier zwischengelegt und dann durch die von ihm angegebene, aus zwei Metallstreifen bestehende Klammer zusammengehalten. Weiter empfiehlt BESANEZ, sie auf einem Luftbade (Fig. 99) zu erhitzen, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz werden durch die Papierscheidewand gewissermaßen filtriert und verdichten sich an der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Krystallen. Um das Zuheißwerden des oberen Uhrglases zu verhindern, bedeckt man dasselbe zweckmäßig mit einem gestrickten Kühlnetz und läßt auf selbiges mit der nötigen Vorsicht tropfenweise fließen.

<sup>1</sup> Ann. 93. 265.

Die Papierscheidewand verhindert auch ein Zurückfallen des Sublimats in den unteren, den Sublimationsrückstand enthaltenden Raum.

Nach SCHÜTZENBERGER sublimiert man so, daß man die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel bringt, welchen man mit einem runden Stück Filterpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade erhitzt. Auch FISCHER<sup>1</sup> bediente sich mit Erfolg dieses Verfahrens.

Auch breitet man wohl, wenn man nicht anders zum Ziele kommen kann, die Substanz auf dem Boden eines ERLENMEYERSchen Kölbchens gleichmäßig aus, verschleift es lose und rührt es etwa 1 cm tief in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man eine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt man das Kölbchen wieder aus dem Bade und presst, wenn nötig, z. B. wenn es sich um ein für Analyse bestimmtes Präparat handelt, zur Trennung des Sublimats vom Rückstand den Boden ab.

TOLLENS<sup>2</sup> sublimierte je 1 g Trimethylenoxyd so, daß er es in eine Einschlussröhre gab und die Röhre mittels Asbest so in die eiserne Röhre eines Erhitzungsapparats packte, daß der Inhalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das freie Stück dagegen sich außerhalb befand, wofür er auf 180—185° erhitzte.

Als Beispiel für die Sublimierbarkeit einzelner Salze mit organischer Base sei erwähnt, daß nach DECKER<sup>3</sup> sich das salzsaure Salz des *n*-Methylpyridons bereits auf dem Wasserbade sublimieren läßt.

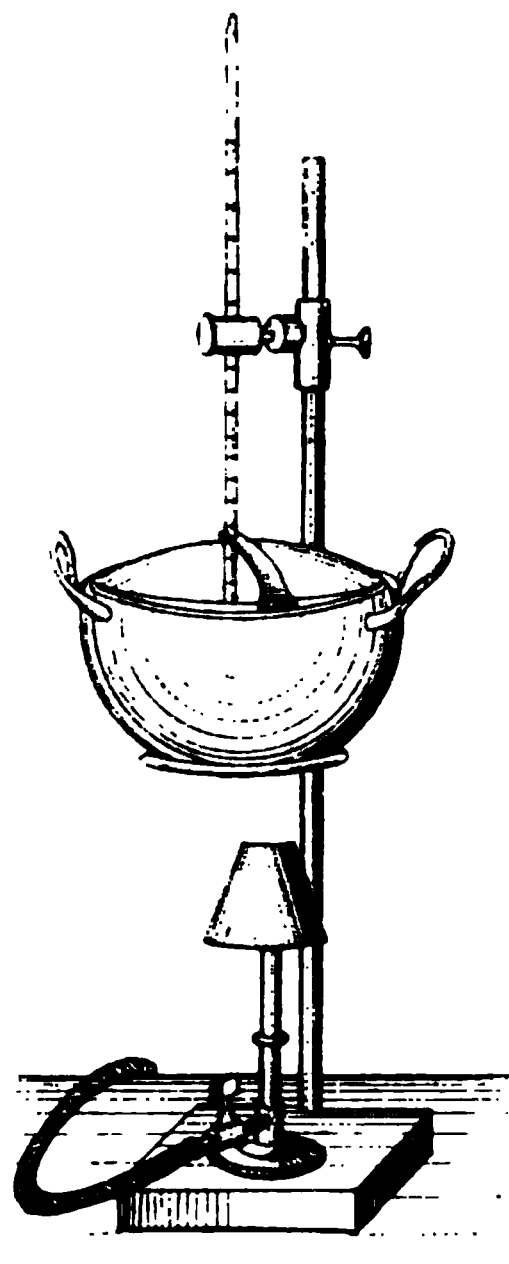


Fig. 99. Sublimation mit Verwendung eines Luftbades.

### Sublimation unter Durchleiten eines Gasstroms.

Größere Mengen sublimiert man aus einer Retorte. Schon LIEBIG<sup>4</sup> schlug vor, um das Sublimat der Gefahr einer weiteren Zersetzung durch zu hohe Temperatur zu entziehen, sowie zur Erleichterung der Sublimation überhaupt, einen indifferenten Gasstrom durch dieselbe zu leiten, und verbessert dies die Ausbeute in der That sehr bedeutend. So erhielt er, unter Anwendung eines Kohlensäurestroms, über 80% der theoretisch möglichen Menge an Pyrochloressäure aus der Gallussäure, indem er ein Gemenge von 1 T. Gallussäure mit 2 T. gröblich gepulvertem Bimsstein in die Retorte gab. Bis dahin war sie in weit schlechterer Ausbeute nach dem viel früher von BRACONNOT<sup>5</sup> angegebenen Verfahren durch trockene Destillation aus der Gallussäure dargestellt worden.

<sup>1</sup> B. 22. 357. — <sup>2</sup> B. 15. 1830. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 155. 29. — <sup>4</sup> Ann. 101. 49.

<sup>5</sup> Ann. 1. 26.



BAEYER<sup>1</sup> empfiehlt für schwer zu verflüchtigende Körper folgende Methode: Der Boden eines kleinen weiten Becherglases wird mit der Substanz bedeckt. Dann wird ein mit niedrigen Füßen versehener Glasdreifuß gesetzt, auf dem eine die Wände berührende Papierscheibe ruht. Am Rande des Glases befindet sich eine gleiche, mit einem Trichter bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheibe hindurch bis fast zum Boden des Gefäßes geführt. Auf dem Sandbad wird hierauf das Becherglas stark und rasch erhitzt, und während des Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Nach beendeter Operation findet man das Sublimat zwischen der ersten und zweiten Papierscheibe und im Innern der Trichterwandung.

### Apparate mit Wasserkühlung.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von BRÜHL, LANDOLT und HERTKORN beschrieben worden.

BRÜHLs<sup>2</sup> Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublimationsstoffe geeignet ist, besteht aus einem Dreifuß, auf welchem eine flache Dose steht.

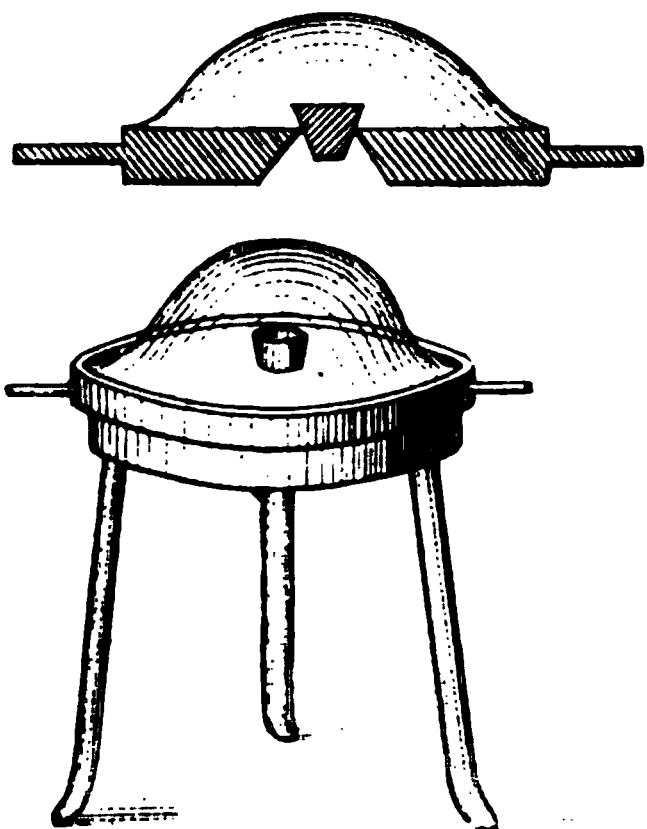


Fig. 100. BRÜHLs Sublimationsapparat.

Diese hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist, und an der Peripherie zwei gegenüberliegende angeordnete Schlauchspitzen, vermittlest welcher Wasser durch das Kästchen geleitet werden kann. Dieses Kühlgefäß bedeckt eine mit abgenommenem Rande versehene Glasschale. Der Apparat hat zweckmäßig eine längliche Form und ist aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin oder Silber (die Berührung des Sublimats mit Metall vermeiden, wird die Dose mit einer in der Mitte passend gelochten Glasplatte bedeckt (Originalrezepte nicht angegeben)). Wählt man eine Glasschale ziemlich hoch, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das gesamte Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden des Tiegels.

Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen brauchbar.

LANDOLTs<sup>3</sup> Sublimationsvorrichtung besteht aus einer ca. 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, die oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die obere Röhre wird kaltes Wasser ein- und durch die andere ausgeleitet. Beim Eintauchen des Apparats in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an der inneren Oberfläche des Platinrohrs an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden.

<sup>1</sup> Ann. 202. 164. — <sup>2</sup> B. 22. 248. — <sup>3</sup> B. 18. 57.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist es nötig, den herausragenden Teil der Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammengasen zu schützen, da sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an ihm kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagenzrohr hat sich nicht bewährt.

HERTKORNS<sup>1</sup> Apparat, der in gewisser Beziehung dem LANDOLTSchen ähnelt, ist für größere Mengen als dieser bestimmt, und vermeidet das kostspielige Platin. Er ist nach ihm auch sehr verwendbar zum Sublimieren größerer Jodmengen, wie man sie beim Aufarbeiten von Jodrückständen erhält.

In die Rinne *mm*, der flachen Schale *A* aus emailliertem Eisenblech ist ein Trichter *B* aus demselben Material aufgesetzt mit weiter Öffnung am cylinderförmigen Teile, welcher das Kühlgefäß *C* trägt. Das letztere ist mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens an dem konischen Teile des Trichters befestigt, und führen in dasselbe eine Wasserzu- (*a*) und Abflusrröhre (*b*). In die zweite Bohrung des paraffinierten Stopfens ist die verschließbare Abzugsröhre *c* eingeschoben.

Behufs Dichtung von Trichter und Schale gießt man in die Rinne Quecksilber, geschmolzenes Paraffin oder Gips, je nach der Art des zu sublimierenden Stoffs. Diese Rinne nimmt zugleich die flüssigen Anteile des letzteren auf, und tropfen dieselben durch die Röhre *d* ab. Es kann hierdurch mit der Sublimation eine partielle Destillation verbunden werden, was bei wasserhaltigen Substanzen oder bei Substanzgemischen von Vorteil sein kann.

Damit das Sublimat bei einer Erschütterung des Trichters nicht wieder in die Schale zurückfallen kann, ist die zu sublimierende Substanz mit der am Rande ausgezackten Porzellanplatte *D* bedeckt.

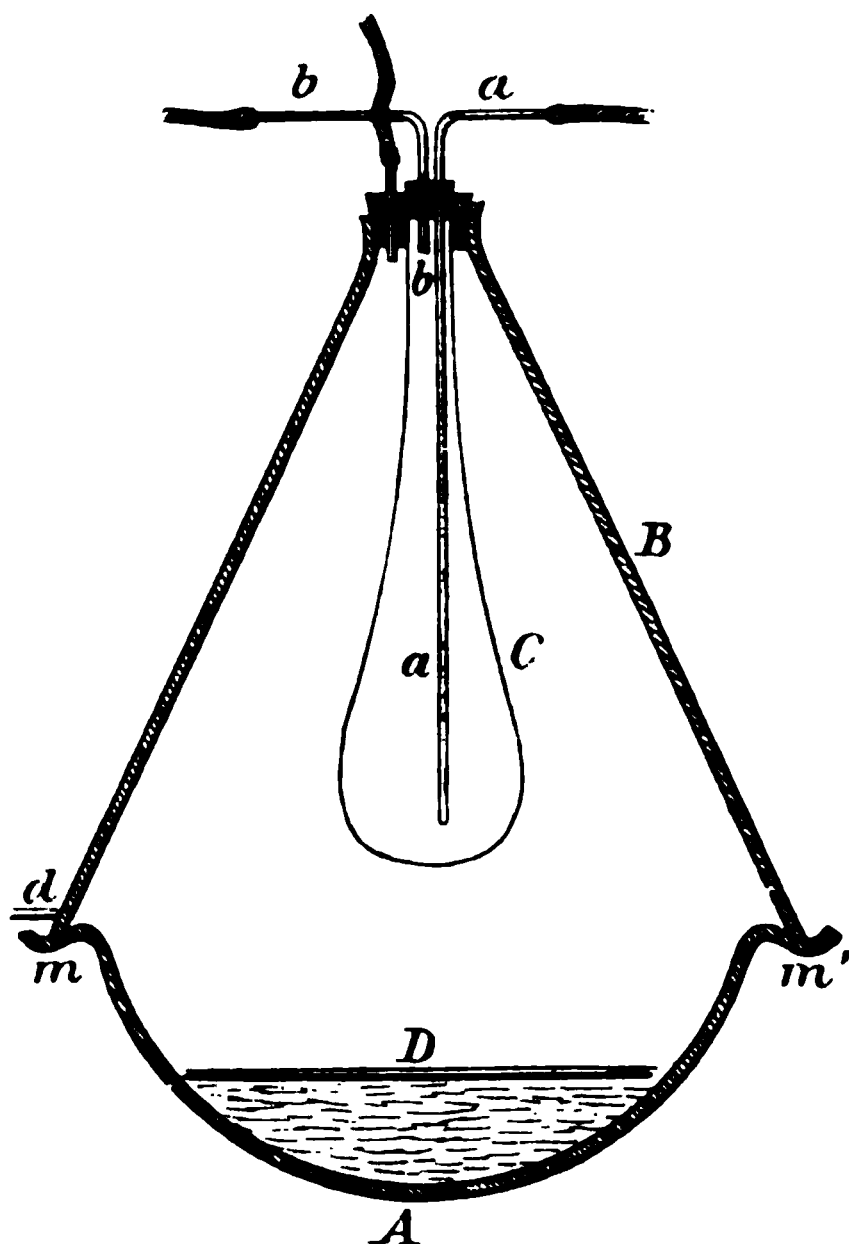


Fig. 101. HERTKORNS Sublimationsapparat.

### Sublimation im luftverdünnten Raume.

Die Sublimation im luftverdünnten Raume ist wohl zuerst von SOMMARRUGA<sup>2</sup> versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen Indigo auf eine der damals üblichen bekannten Arten ohne jede Zersetzung auf diesem Wege zu

<sup>1</sup> Ch.-Z. 1892. 795. — <sup>2</sup> A. 195. 305.

reinigen, brachte er ihn in Ballons von 70—80 ccm Inhalt und evakuiert diese bis auf 30—40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des Ballons mit der Gasflamme im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimats sammeln.

VOLHARD<sup>1</sup> brachte rohe Brenzschleimsäure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohrs stand mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung während das andere ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat. Unter 50—60 mm Druck sublimierte die Säure leicht bei 130—140° in langen weißen Nadeln.

Ebenso gelang es BOURGEOIS<sup>2</sup>, Harnstoff aus einem auf 120—130° erhitzten Quecksilberbade (welches letztere seiner Giftigkeit halber wenig empfehlenswert erscheint) in der Luftleere mit Leichtigkeit zu sublimieren. Schwefelharnstoff geht aber bei dieser Behandlung in Ammoniumsulfocyanat über.

### Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts.

KRAFFT<sup>3</sup> benutzt für dieses von ihm ausgebildete Verfahren den gleichen Apparat, den wir für seine Destillation bei diesem Vakuum bereits kennen. Während aber bei Destillationen die Thermometerkugel stets frei bleibt, bedeckt sie sich hier leicht mit dem Sublimat, was das Erkennen der Sublimationstemperatur schwieriger macht, doch gelingt auch dieses bei einiger Übung. Im allgemeinen verzichtet man ja überhaupt auf die Bestimmung dieser Temperatur, so daß das überhaupt nicht sehr in Frage kommt. Aber man thut gut daran, zwischen dem Siedeapparat nebst Vorlage und der Quecksilberluftpumpe ein Absorptionsgefäß einzuschalten. Ist nämlich eine Substanz nicht ganz rein und trocken, so ist es sonst immer schwierig und oft unmöglich, das große Vakuum des Kathodenlichts zu erreichen.

Anthracen, dessen Siedepunkt bei 760 mm Druck 351° ist, sublimiert bei 103—104°. Alizarin sublimiert bei 153°. Chrysen, vom Sdp. 448° bei 760 mm, bei 169°.

Camphersäure verflüchtigt sich ohne jede Wasserabspaltung bei 163 bis 164° und zeigt nach wie vor den richtigen Schmelzpunkt.

Coffein sublimierte rasch und scharf bei 116° (Temperatur des Bades mit Woodscher Legierung 170—200°) das minder flüchtige Theobromin verdampfte dagegen erst bei 156° rapide. Antipyrin lässt sich im Vakuum des Kathodenlichts bequem destillieren, denn es siedet hier bei 141—142°. Das gewiss kompliziert zusammengesetzte Codein kocht bei 179°.

Namentlich langsame Sublimation, die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Wert sein. So sublimiert käufliches Chinin äußerst leicht schon bei einer Badtemperatur von 170—180°. Erhitzt man die Woodsche Legierung aber rasch höher, dann schmilzt das Chinin und kommt bei ca. 210° in Sieden, worauf alsbald Zersetzungserscheinungen und Verschlechterung des Drucks eintreten. Morphin sublimierte flott zwischen 191—193° (Tei

<sup>1</sup> A. 261. 380. — <sup>2</sup> B. Par. 3. 7. 46. — <sup>3</sup> B. 29. 2240.

ratur des Bades 275—280°), jedoch war die feste, harte Sublimationskruste was gelblich gefärbt.

Indigo sublimiert nur, wenn er ganz rein war, beim Vakuum des Kathodenlichts zwischen 156—158°.

Vielleicht übernehmen die Laboratorien, welche feinere Präparate für den Verkauf herstellen, auch Versuche über die Sublimierbarkeit von ihnen zu-schickten Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts. Denn für einen einzelnen Fall, dessen Erfolg nicht vorauszusehen, in welchem dieses aber die beste Reinigungsmethode wäre, sich die für diese Art der Sublimation nötigen Einrichtungen anschaffen und auf sie einüben zu sollen, würde bei der Möglichkeit der Nichtbrauchbarkeit der Methode für den beabsichtigten Zweck doch einen grossen Verlust an Zeit und Mühe bedeuten. Dagegen kann sie im Fall ihrer Brauchbarkeit vielleicht monatelange Arbeit ersparen und die Fortführung bisher gescheiterter Arbeiten ermöglichen.

Im vorangehenden Abschnitt genannte Substanzen:

<i>Lizirin</i> S. 200.	<i>Coffein</i> S. 200.	<i>Morphium</i> S. 200.
<i>Saluracem</i> S. 200.	<i>Harnstoff</i> S. 200.	<i>Pyrogallussäure</i> S. 197.
<i>Salipyrin</i> S. 200.		
<i>Brenzschleimsäure</i> S. 200.	<i>Indigo</i> S. 199.	<i>Schwefelharnstoff</i> S. 200.
<i>Amphersäure</i> S. 200.	<i>Jod</i> S. 199.	<i>Theobromin</i> S. 200.
<i>Quinin</i> S. 200.		<i>Trimethylenoxyd</i> S. 197.
<i>Thyren</i> S. 200.	<i>Methylpyridonchlorhydrat</i>	
<i>Codein</i> S. 200.	S. 197.	

## Verhinderung des Siedeverzugs und Überschäumens von Flüssigkeiten.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, in Glas- oder Porzellan-gefässen während des Siedens theils andauernd, theils von Zeit zu Zeit zu „stossen“, plötzlich stark aufzuspritzen. Ursache ist ein Siedeverzug, indem statt gleichmässiger Dampfbildung bei gleichbleibender Wärmezufuhr, infolge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Materials, nur von Zeit zu Zeit eine mit Stossen und Detonationen verbundene Ablösung gröfserer Dampfblasen erfolgt.

Eine schwache Gasentwicklung in ihnen pflegt, wie wir das von der Destillation im luftverdünnten Raume her bereits wissen, dieses zu beseitigen. FÜLLER<sup>1</sup> empfiehlt deshalb, in die zu destillierende Flüssigkeit etwas Natrium-malgam oder auch Natriumzinn zu bringen. Methylalkohol z. B., der zu den wegen ihres starken Stossens am schwierigsten zu destillierenden Flüssigkeiten gehört, geht ohne jede Unbequemlichkeit über, wenn man zu 400 ccm in ihm 0,6 g Natriumzinn setzt.

<sup>1</sup> Z. A. 9. 248.

In genügend starke alkalische Flüssigkeiten giebt Verfasser Zinkstaub. Sie sieden dann tadellos, indem wohl auch hier die spurenweise Wasserstoffentwicklung den günstigen Einfluss ausübt.

Doch wird man im großen Ganzen selten in der Lage sein, chemisch wirkende Stoffe anwenden zu können. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN'S Siedemethode erfuhren wir bereits von einem besonders für diesen Zweck präparierten Kolben, sowie vom Zusatz von Granaten und Platintetraedern. Und es sei hier darauf hingewiesen, daß RAOULT, der Entdecker der Gefriermethode, der sich schon vor BECKMANN damit beschäftigte, auch die Siedemethode praktisch brauchbar zu machen, nur deshalb nicht zum Ziele kam, weil er den Siedeverzug während des Prozesses nicht ganz auszuschließen wußte, und daher keine zuverlässigen Thermometerablesungen erzielen konnte. Man sieht, von welcher Bedeutung solche scheinbar ganz nebensächlichen Erscheinungen sein können, während wir die Beseitigung der von ihnen veranlaßten Störungen, nachdem ein Autor sie bekannt gemacht hat, für etwas ganz Einfaches, kaum besonders Erwähnenswertes zu halten geneigt sind.

FARADAY<sup>1</sup> empfiehlt schon in die Siedeflüssigkeit zur Siedeverzugsverhinderung Platin-, Silber- oder Kupferdraht zu geben. Nach KELBE<sup>2</sup> ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerter Bimsstein ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Von ganz vorzüglicher Wirkung habe ich stets Stückchen unglasierten, gebrannten Thons, wie sie beim Zerschlagen der unglasierten Porzellanteller abfallen, gefunden. Man nehme nur wenige ganz kleine Stückchen. Sie wirken in Lösungen aller Art. Andere empfehlen Talk, Asbest<sup>3</sup>, Glasperlen, Kapillarröhrchen. Auch bewähren sich lange Holstäbchen, die bis in den Hals des Kolbens ragen, so daß sie in ihm stehen, indem sie das Stossen und Schäumen gleichzeitig verhindern, weil sie das Bilden großer Blasen am Boden und an der Oberfläche unmöglich machen.

Das heftige Stossen beim Kochen von Flüssigkeiten selbst mit hohem Gehalt an Ätznatron, die doch stets besonders stark zum Schäumen neigen, am Rückflusskühler soll sich auch durch Einbetten des Kolbens in Eisenfeile<sup>4</sup> vermeiden lassen. Hier müßte dann deren bessere Leitungsfähigkeit für Wärme die gleichmäßige Verteilung dieser auf die zu erhitzende Kolbenfläche in genügender Weise bewirken.

Am vollkommensten hat also jedenfalls BECKMANN<sup>5</sup> dadurch den ungünstigen Einfluss des schlechtleitenden Kolbenmaterials beseitigt, daß er in die Kolbenwand die Wärme besser zuleitende Stellen anbringt, von denen aus durch Bildung kleinerer Dampfblasen das Sieden eingeleitet und unterhalten wird. Wir kennen sie von Seite 166 her.

Wenn man in Kolben oder Retorten an einer oder mehreren Stellen Warzen von besser leitendem sogenanntem Schmelzglas einschmilzt, ist das schon von vorzüglicher Wirkung<sup>6</sup>. Der Zweck wird aber noch vollkommener

<sup>1</sup> *Chemische Manipulationen*. Deutsche Ausgabe. Weimar 1828, 248.

<sup>2</sup> *B.* 13. 1401. — <sup>3</sup> *A. Pth.* 7. 57. — <sup>4</sup> *A.* 270. 32. — <sup>5</sup> *D. R-P.* 53217.

<sup>6</sup> *B.* 27. 964.

leicht, wenn man z. B. durch die Heizfläche mit Hilfe von Schmelzglas entsprechend dicke Stücke Metalldraht, z. B. von Platin, platinierter Eisen, durchführt. In so hergerichteten Gefäßen kann Schwefelsäure ohne Gefahr stilliert, sowie die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ohne das Stossen ausgeführt werden. Auch Destillationen im Vakuum bieten nicht die sonstigen Unannehmlichkeiten und Gefahren.

Scheiden Lösungen während des Siedens feste Substanzen aus, welche durch ihr Ablagern am Boden das Stossen veranlassen, so wird, wenn man nicht im Besitze derartiger Kolben ist, ein kräftiger, die Ablagerung verdrängender Gasstrom, der während des Kochens durchgeleitet wird, gute Dienste thun.

In ganz anderer Weise, nämlich durch Einwirkung auf die Oberfläche, verhindert KUNZ<sup>1</sup> das Stossen und Überschäumen wässriger Flüssigkeiten bei Destillationen und zwar mit Hilfe von ein wenig Paraffin, welches zur Verwendung kommt, daß ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm Breite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet.

Zufolge eines Patent<sup>2</sup> soll das Übersteigen schäumender Zuckersäfte beim Einkochen statt durch einfachen Fettzusatz noch besser durch ein Gemisch von Pflanzenfetten mit Schwefelsäure, wie es beim Durchrühren dieser Substanzen erhalten wird, vermieden werden.

Weit weniger bekannt, als es verdient, ist auch, daß der Schaum auf kochenden Flüssigkeiten, sei es, daß er von einer Kohlensäureentwicklung, sei es, daß er vom Schütteln stark alkalischer Flüssigkeit herrührt, beim Hinaufheben von ein wenig Äther sofort zusammenfällt.

## trocknen fester Körper sowie Vakuumkonzentration und Entwässern von Flüssigkeiten nebst Trocknung von Gasen und Trennung von Gasgemischen.

*trocknen fester Körper bei höherer konstanter Temperatur.*

*Exsiccatoren.*

*Vakuumexsiccatoren.*

*Erddampfen im Vakuum.*

*Verhalten der zu trocknenden Substanzen.*

*Die Entwässerungsmittel.*

*Entfernen des Wasserdampfes sowie einzelner Gase aus Gasgemischen.*

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie, speziell für Analysenzwecke, in eine Röhre,

<sup>1</sup> Ar. 1887. 632. — <sup>2</sup> D. R.-P. 300.

vor welcher man ein Chlorecalciumrohr anbringt, und erhitzt sie unter Leitung getrockneter Luft in einem Luftbade, bis Gewichtskonstanz erreicht



Um die für gewöhnlich nur aus einem wandigen Eisen- oder Kupferkasten bestehenden Luftbäder auf einer ungefähr konstanten Temperatur zu erhalten, bedarf es eines Gasdruckregulators, und es erfordert ziemliche Zeit, und infolgedessen öftere Beaufsichtigung des Apparats, bis man überhaupt die gewünschte Temperatur erreicht hat. Handelt es sich um Trocknung geringer Mengen, so wird man deshalb den VICTOR MEYERSchen Trockenapparat vorziehen, bei dem die Beaufsichtigung fortfällt. Aus Kupfer gefertigt, ist er doppelwandig, und hat eine Vorrichtung zum Durchströmen von Luft durch den Arbeitsraum. Für die Konstanz der Temperatur in diesem sorgt die Füllung des als Bad dienenden Zwischenraums der Doppelwand mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden und im Sieden zu erhaltenden Flüssigkeit, als welche etwa dienen:

Fig. 102. MEYERS Trockenapparat.

für 60° Chloroform	für 136° Xylol
„ 70° Methyläthylalkohol 3:7	„ 150° Anisöl
„ 75° Äthylalkohol	„ 161° Cumol
„ 80° Äthylpropylalkohol 7:4	„ 180° Anilin
„ 90° Äthylpropylalkohol 1:8	„ 200° Naphtalin
„ 97–100° Wasser	„ 300° Diphenylamin
„ 107° Toluol	

Die Temperaturen, welche man in diesem Luftbade mit ihnen erreicht, sind infolge der Luftströmung, die das Trocknen sehr befördert, etwas niedriger als ihr eigentlicher Siedepunkt, wie wir aus der Tabelle sehen. Keine der Flüssigkeiten greift Metall an, und so ist hier der Soxhletkühler ganz besonders am Platze, weil er den Apparat unzerbrechlich macht.

### Exsiccatoren.

Vertragen Verbindungen das Trocknen bei höherer Temperatur nicht und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsiccatoren. In diesen bewahrt man auch die in der Wärme getrockneten Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, auf.

Da weit mehr Körper sich durch Belichtung zersetzen, als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsiccator mit dunkler Glasglocke zu Hand zu haben.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> B. 21. 2529.



Unter die Glocke eines solchen bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Baryumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke, Natronkalk. Verlieren Verbindungen in ihm Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welchem letzterem Zwecke man einige schwach feuchte Salmiakkrystalle auf das feste Ätzkali wirft.

MÜLLER-ERZBACH<sup>1</sup> hat gefunden, daß Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt differieren ebenfalls nur wenig darin. Natronhydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden, und der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt nur einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilber. Schwefelsäure wirkt jedoch viel schneller als Chlorcalcium.<sup>2</sup>

Nach den gewiß ganz zuverlässigen Angaben MORLEYS<sup>3</sup> läßt Schwefelreine, wenn der Gasstrom im richtigen Verhältniß zur Trockenröhre steht, abtrocknen mehr als 1 mg Feuchtigkeit in 400 Liter Gas durch, und Phosphoroxxyd trocknet noch so viel besser, daß die Menge des unabsorbiert gegebenen Wasserdampfes vielleicht nur den hundertsten Teil hiervon beträgt.

HEMPEL<sup>4</sup> machte dann auf den prinzipiellen Fehler der gebräuchlichen, nicht evakuierten Exsiccatoren aufmerksam, der darin besteht, daß die Trockenröhren sich auf dem Boden der Gefäße befinden. Da nun feuchte Luft wärmer als trockene ist, so findet nur ein geringer Gasaustausch der Gasschichten im Exsiccator statt. Als man im Hinblick auf diese Anschauung das Trockenröhrchen über dem Auszutrocknenden anbrachte, verbrauchte ein Quantum Wasser in 3 Tagen, während ein zweites ebenso großes bei der alten Anordnung in 10 Tagen dazu brauchte.

Aber die Gestaltung, die er seinen Exsiccatoren gab, war nicht gerade handlich. Doch hat neuerdings RECHT<sup>5</sup> hierfür die nun in Figur 103 angedeutete Form angegeben, die MÜNCKE-Berlin liefert, welche viel unhandlicher als die der sonst gebräuchlichen Exsiccatoren ist. Bei ihr kann der ganze Innenraum,

gewöhnlich, ausgenutzt werden, und das Herabfallen des luftdicht aufgeschliffenen Deckels während des Transports wird noch besonders durch den oben gebogenen Rand verhindert.

Will man im Exsiccator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder andere leicht verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure u. s. w. mit Stücken niedrig schmelzenden Paraffins (am besten mit einer verdünnten Lösung von Paraffin in Paraffinöl.)<sup>6</sup> Das Verdunsten geht, wie RECHT<sup>5</sup> von dem die Beobachtung herrührt, angiebt, sehr rasch von statten. Das Paraffin zerfließt, ohne daß seine Absorptionsfähigkeit damit

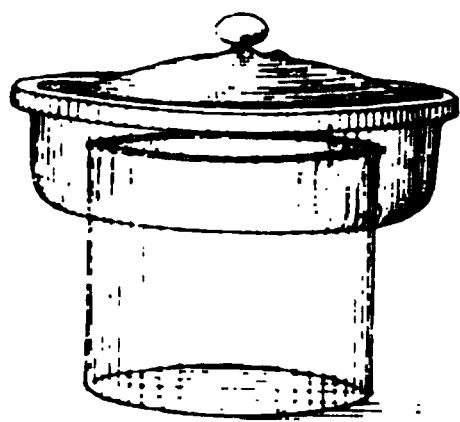


Fig. 103. Exsiccator mit hochliegendem Schwefelsäuregefäß.

<sup>1</sup> B. 14. 1096. — <sup>2</sup> Ar. 1884. 107. — <sup>3</sup> Z. P. 20. 91. — <sup>4</sup> B. 23. 3566.

<sup>5</sup> B. 28. 2236. — <sup>6</sup> B. 12. 1294.

aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten *B* absorbiert. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation entstandenen Paraffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

### Vakuumsiccatoren.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsiccatoren beschleunigt, welche einen Tubulus haben, mit Hilfe dessen man die Glocken, nach sie hergerichtet sind, evakuieren kann. Eine geeignete Fettmischung Abdichten der aufeinander abgeschliffenen Glasflächen erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Ochsenklauenfett mit 1 Teil weißem W (siehe auch Seite 50).

Die Methode des Evakuierens von Exsiccatoren zum Beschleunigen Trocknens hat zuerst LESTIE<sup>1</sup> angewendet.

PFLÜGER<sup>2</sup> teilt mit, daß gute Wasserstrahlpumpen bei einer Temperatur von 16—20° einen Raum bis auf 11 mm Quecksilberdruck entleeren. Wenn man alsdann in das Vakuum ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure tragt, so sinkt der Druck in ihm sehr rasch unter 1 mm herab, womit bewiesen ist, daß ein Strahl mit Luft gesättigten Wassers alle Luft, abgesehen von minimalen Spuren, aus einem Raume aussaugt.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen, statt sie abzudampfen, unter dem Exsiccator verdunsten lassen, was ebenfalls durch Evakuieren desselben beschleunigt wird.

### Eindampfen im Vakuum.

Es sind auch Exsiccatoren konstruiert, in denen man geradezu in einer Schale befindliche Flüssigkeit zum Sieden bringen und so im

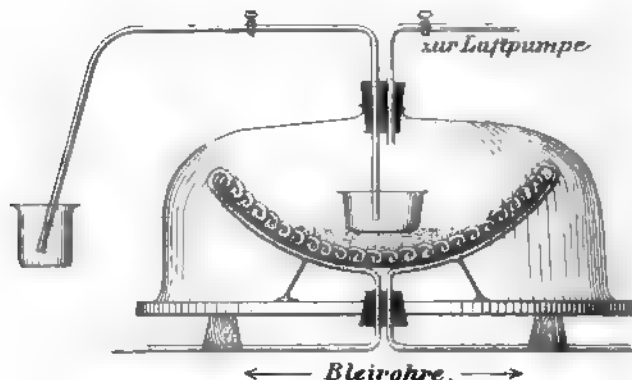


Fig. 104. Apparat zum Eindampfen im Vakuum.

verdünnten Raume eindunsten kann. Solche haben ANSCHÜTZ,<sup>3</sup> sowie auch neuerdings BRÜHL<sup>4</sup> beschrieben.

<sup>1</sup> Faraday, *Chemische Manipulationen*. Weimar 1838. 317.

<sup>2</sup> P. Ar. 88. 311. — <sup>3</sup> Ann. 228. 305. — <sup>4</sup> B. 24. 2458.

Verfasser bedient sich des folgendermaßen eingerichteten und leicht herstellbaren heizbaren Apparats: Die sehr starke Glassplatte desselben, auf welche eine geräumige Glocke aufgeschliffen ist, ist in der Mitte durchlocht. In diese Öffnung kommt ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, über welchen auf einem kleinen Dreifuß eine Porzellanschale gestellt wird. Ein passend starkes Bleirohr wird durch eine Durchbohrung des Stopfens geführt, die Porzellanschale von innen mit ihm vollständig ausgelegt — die einzelnen

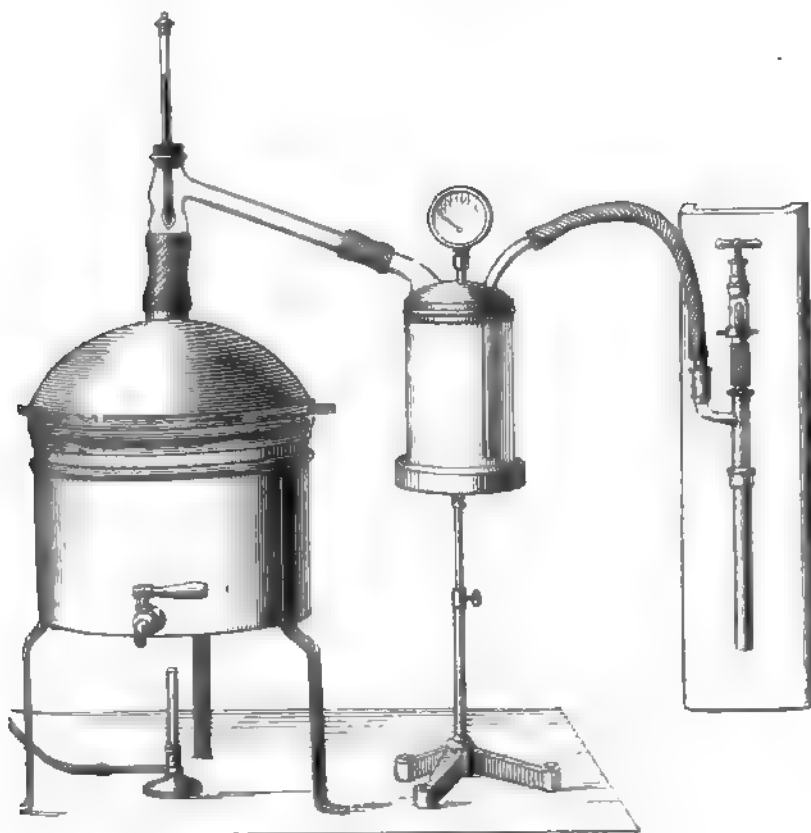


Fig. 105. Vakuum- und Dampfabgerät nach ALTMANN.

Windungen fixiert man gegeneinander mit Draht — und das Bleirohr alsdann durch die zweite Durchbohrung des Stopfens wieder hinausgeleitet. In die Porzellanschale schüttet man zur besseren Übertragung der Wärme Kupferpulver, wie es etwa durch Reduktion von Kupferoxyd erhalten wird, und das Erwärmen erfolgt durch Durchleiten heißen Wassers oder Wasserdampfes durch das Bleirohr. Unter dem Dreifuß kann man kleine Schalen mit Schwefelsäure platzieren. Die Unterlage zweier Hölzer ermöglicht die wegen der Bleirohrleitungen notwendige Hohlstellung des Ganzen.

Die Luft wird durch eine in dem Tubus der Glocke befindliche Röhre gesogen. Ein zweites mit einem Hahn versehenes Glasrohr taucht in ein

nebenstehendes Becherglas. Öffnet man den Hahn, so saugt die Luft aus der Flüssigkeit an, und kann auf die Art die im Vakuum stehende Schale gefüllt erhalten werden, ohne den Gang des Apparats zu unterbrechen. Letztere Vorrichtung rührt von WALTER<sup>1</sup> her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter sind. Sollte, was manches Mal vorkommt, in der Schale starkes Spritzen eintreten, so muß man, wie bei der Vakuumdestillation, einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeiten treten lassen, welcher diesen Übelstand auch hier beseitigt.

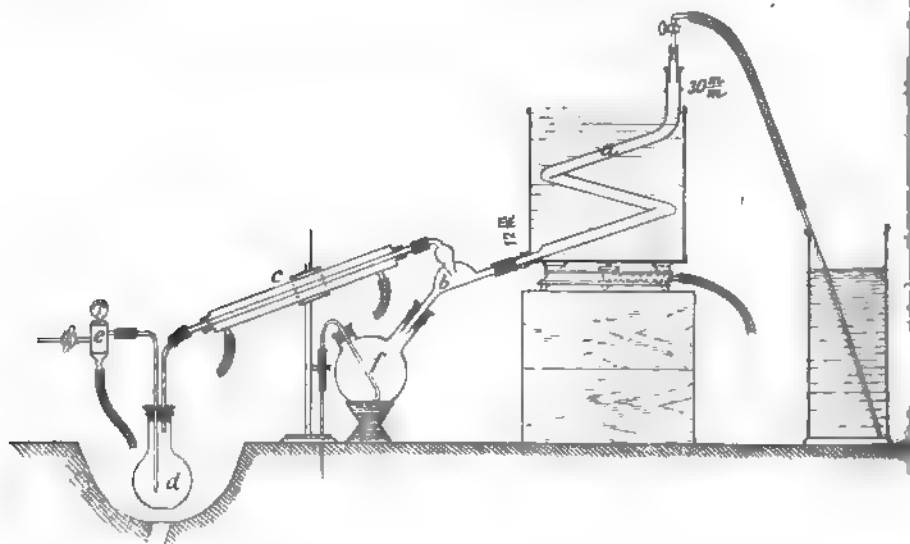


Fig. 106. SCHULZE und TOLLENS Vacuumkonzentration.

Handelt es sich um das Eindampfen größerer Mengen, so wird man zu den Apparaten übergehen müssen, welche den in der Fabrikpraxis üblichen entsprechen, die man, mit allem Zubehör versehen, fertig kauft.

Wir bilden auf der vorstehenden Seite einen solchen Apparat ab. Das Eindampfen findet auch hier in einem Bade statt, und das am Apparat befindliche Thermometer gestattet die Einstellung des Ganzen auf die wünschenswert niedrige Temperatur. Bei der abgebildeten Form, wie sie z. B. ALTMANN-Berlin liefert, findet die Konzentration der Flüssigkeit in einer Porzellanschale statt, und der Dom besteht aus Glas, so daß jede Verunreinigung des Eindampfens durch Metall ausgeschlossen ist.

Bei dieser Art des Eindampfens im Vakuum muß das Abzudampfen lange Zeit erwärmt werden. Im allgemeinen vertragen das die gelösten Substanzen ohne Schaden, jedoch kommen auch Ausnahmen vor, bei denen dies nicht angebracht ist.

Für solche Fälle haben SCHULZE und TOLLENS<sup>2</sup> einen besonderen Apparat

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 140. 425. — <sup>2</sup> Ann. 271. 46.

konstruiert, welcher nun speziell Flüssigkeiten, die leicht zersetzlich sind, oder Lösungen, die in der Hitze leicht zersetzliche Substanzen, z. B. Zucker enthalten, in möglichst schneller Weise unter Erniedrigung ihres Siedepunkts einzudampfen gestattet.

Die Einrichtung ihres Apparats ist folgende: Die einzudampfende Flüssigkeit wird aus einem seitwärts stehenden Gefäß mittels eines heberartigen, mit Hahn versehenen Glasrohrs in das im Wasserbade erhitzte Kupferschlängenrohr *a* gesogen. Die Schnelligkeit des Stroms ist durch den Hahn regulierbar und läßt sich durch den gläsernen Aufsatz auf der Mündung der Kupferschlange beobachten. In dem Kupferrohr wird durch eine Wasserluftpumpe *e* ein Vakuum unterhalten. Beim Durchfließen durch das Kupferrohr verdampft der größte Teil des Wassers, das von der Luftpumpe *b c d e* entfernt wird, und die konzentriert durch das Glasrohr *b* in die luftdicht verschlossene Vorlage *f* fließende Flüssigkeit war nur sehr kurze Zeit der Hitze des siedenden Wasserbads ausgesetzt. Die Vorlage *f* kann nach Bedarf, nach dem Einlassen von Luft, mittels eines Hebers entleert werden. Die mit dem Kühler *c* und der Pumpe *e* luftdicht verbundene Flasche *d* wird beständig evakuiert und zugleich gekühlt. Der Apparat vermag 4—5 l dünne Flüssigkeit in einer Stunde auf 1 l zu konzentrieren. Am besten geschieht das Eindampfen nicht ganz zum Sirup, um das Durchfließen der Lösungen nicht zu sehr zu verlangsamen.

Von besonderem Interesse scheint mir der Apparat für physiologisch-chemische Laboratorien. Trifft man die Abänderung so, daß man die Kupferschlange, die wohl dann weit länger sein muß, in siedendem Ätherdampf erhitzt, so wird man vielleicht Eiweißlösung auf diesem Wege konzentrieren können, deren Konzentration sonst kaum anders als im ungeheizten evakuierten Exsiccator möglich ist, und hier sehr viel Geduld erfordert.

### Verhalten der zu trocknenden Substanzen.

Manche Substanzen bereiten beim Trocknen ganz besondere Schwierigkeiten. So teilt SCHMIEDEBERG<sup>1</sup> mit, daß beim Trocknen der sauren Chondroitinschwefelsauren Verbindungen und des Chondroitins selbst bei 100° im Vakuum oder bei Normaldruck leicht eine Zersetzung derselben eintritt. Im einfachen Stehen über Schwefelsäure wird auch nach Jahr und Tag kein konstantes Gewicht erreicht. Nur das Trocknen im Vakuum neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führte meistens schließlich zum Ziele, doch dauerte es bei einzelnen Präparaten mehrere Monate, bevor die Gewichtsabnahme aufhörte.

In diese Kategorie gehört auch das Trocknen von Fleisch in feinhacktem Zustande. ARGUTINSKY<sup>2</sup> fand, daß es im Exsiccator so langsam geht, daß der Fleischbrei schon vorher zu faulen anfängt. Da höhere Temperatur das Fleisch beeinflusst, war diese ausgeschlossen. Nach vielen Versuchen kam er zu folgendem Verfahren, das nach ihm bei Vermeidung hoher Temperatur ein schnelles und gleichmäßiges Trocknen ermöglicht, welches ebenso für Fleisch (Muskeln), wie für verschiedene andere Gewebe,

<sup>1</sup> *A. Pth.* 28. 364. — <sup>2</sup> *P. Ar.* 55. 347.

sowie in manchen sonstigen Fällen Anwendung finden kann, und viel schneller zum Ziele führt als das Trocknen bei hoher Temperatur. Das Verfahren besteht in der Hauptsache in folgendem:

Aus einem Drahtnetzgewebe von Nickel werden etwa 4 runde Scheiben von 15—16 cm Durchmesser geschnitten und der Rand einer jeden Scheibe wird rundherum mit den Fingern nach einer Seite gebogen, so daß die Scheibe zu einem Teller wird. Außerdem werden von demselben Drahtnetzgewebe 2 cm breite und 40—50 cm lange Streifen geschnitten und einzelne Streifen zu einem geschlossenen Ring von etwa 10—12 cm Durchmesser gebogen.

Auf jeder Drahtnetzscheibe werden, nach vorherigem vorsichtigem Erhitzen derselben zu ihrer Reinigung, etwa 30—35 g Fleischbrei möglichst mittels zweier Messer ausgebreitet. Nachdem etwa 4 solcher Drahtnetzscheiben auf beschriebenen Wege mit Fleischbrei beschickt sind, werden sie tellerartig aufeinander gebaut, indem man auf jede Scheibe einen Streifenring der der nächst oberen Scheibe als Unterlage dient. Dieses so hergestellte Drahtnetzgestell wird auf eine mit Drahtnetz bedeckte Krystallisierschale gestellt, die eine etwa 2 cm hohe Schicht reiner Schwefelsäure enthält. Ganze, Schale und Gestell, kommt unter eine Glocke von 18—20 cm Durchmesser und 30—35 cm Höhe, die auf eine Glasplatte aufgeschliffen und in einem Tubulus versehen ihre Evakuierung gestattet. Nach 24 Stunden ist das Fleisch bereits völlig trocken und im Exsiccator unbegrenzte Zeit hindurch. Wieder an die Luft gebracht erweist es sich als außerordentlich leicht.

### Entwässern von Flüssigkeiten.

Man entwässert Flüssigkeiten, indem man in dieselben giebt:

Baryumoxyd, Calciumbromid, Calciumchlorid, Calciumjodid, Calciumnitrat, Calciumoxyd, Calciumsulfat, Kaliumbisulfat, Kaliumferrocyanid, Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kupfersulfat, Natrium, Natriumhydroxyd, Natriumsulfat, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure, Siliciumchlorid, Zinkchlorid.

Sieden Flüssigkeiten hoch, so kann man nach BRÜHL<sup>1</sup> das Wasser durchleiten von Kohlensäure durch die erwärmte Flüssigkeit entfernen. Vorgenannten Salze, welche mit Krystallwasser anschließen, kommen hier verständlich im entwässerten Zustande zur Verwendung. Chlorcalcium verliert von seinen 6 Mol. Wasser bei 200° 4 Mol. Bei stärkerem Erhitzen auch die restierenden 2 Mol. Wasser fort, und das wasserfreie Chlorcalcium hinterbleibt als poröse Masse, die ihrerseits erst bei 806° schmilzt.<sup>2</sup>

Kaliumbisulfat schmilzt bei 197° und verliert hierbei sein Wasser.

Kaliumferrocyanid verliert schon bei 100° seinen gesamten Wasser.

Kaliumkarbonat hält bei 100° noch 5% Wasser zurück, muß also bei dem Entwässern weit stärker erhitzt werden. Der Schmelzpunkt des Kaliumkarbonats liegt erst bei 878°.<sup>2</sup>

Kupfersulfat wird erst bei 200° wasserfrei, worauf die wasserfreie Verbindung als weißes Salz erscheint.

<sup>1</sup> B. 24. 3391. — <sup>2</sup> B. 27. 3140.

Natriumsulfat verliert schon beim Liegen an der Luft sein gesamtes Krystallwasser. Erhitzen führt also bei ihm schnell zur Entwässerung. Das wasserfreie Salz schmilzt erst bei  $863^{\circ}$ .<sup>1</sup>

Zinkchlorid ist in wasserfreiem Zustande eine leicht schmelzbare Masse.

### Spezielles über die Entwässerungsmittel.

Man wendet für die betreffenden Flüssigkeiten natürlich nur solche Mittel an, die auf dieselben chemisch nicht einwirken. Ganz allgemein wäre vorauszuschicken, daß das Trocknen ätherischer oder Essigesterlösungen u. s. w., wie sie so häufig durch Ausschütteln wässriger Lösungen erhalten werden, wenn das darin Gelöste, nachdem es erst einmal als solches abgeschieden ist, häufig vorzuziehen ist. So löste LIEBERMANN<sup>2</sup> Hygrin in absolutem Äther und versetzte die Lösung mit festem Stangenkali, um die Base völlig wasserfrei und zugleich auch frei von etwaiger aus der Luft angezogener Kohlenäure zu erhalten. Für solche Fälle empfiehlt sich bei Substanzen, auf die das Trockenmittel nicht wirken darf, am meisten das Natriumsulfat.

Am häufigsten zum Trocknen wird Chlorcalcium gebraucht, und zwar in geschmolzenen Zustande, weil es in diesem nicht porös ist. Es geht aber mit vielen Substanzen Doppelverbindungen ein. Man sucht es deshalb jetzt häufig durch andere Mittel, wie z. B. das eben erwähnte Natriumsulfat zu ersetzen, dem diese Eigenschaft unter diesen Verhältnissen kaum zukommen kann.

Zum Trocknen von Alkoholen — die Darstellung von absolutem Äthylalkohol lernten wir bereits auf S. 111 kennen — ist es im Laboratorium nicht verwendbar, weil es mit diesem ein zu schwer zersetzliches Chlorcalciumalkoholat bildet, welches nur bei der Destillation aus kupfernen Retorten wieder völlig zerlegt wird.

LIEBIG<sup>3</sup> hat hierauf zuerst hingewiesen, indem er mitteilte, daß Methylalkohol mit Calciumchlorid eine bei  $100^{\circ}$  sich noch nicht wieder zersetzende Verbindung eingeht. Später hat sogar KANE,<sup>4</sup> weil sich hierbei die Verunreinigungen des Methylalkohols geradezu ölförmig abscheiden, eine Methode zu dessen Reinigung darauf gegründet, die bekanntlich heute mittels des gut krystallisierenden Oxalsäuredimethylesters ausgeführt wird.

Propylalkohol<sup>5</sup> bildet mit ihm die Verbindung  $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ , welche die merkwürdige Eigenschaft hat, sich auf Wasser gebracht bis zur Auflösung fähig zu bewegen, wiewohl dabei doch kein gasförmiger Körper frei wird. Propylalkohol löst sogar in der Wärme so viel davon, daß beim Erkalten das Ganze krystallinisch erstarrt.<sup>6</sup>

LIEBEN<sup>7</sup> giebt an, daß sich auch die fetten Säuren mit ihm krystallinisch verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindungen ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester und einen Chlorcalciumglukonsäureester von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CaCl}_2$ , ebenso die entsprechende Verbindung mit Milchsäureestern.<sup>8</sup>

Chlorcalcium wirkt auch auf manche Verbindungen zersetzend ein, so z. B. d. THÜMMEL,<sup>9</sup> daß, wenn man Ölsäure mit ihm trocknet, sich Calcium-

<sup>1</sup> B. 27. 3140. — <sup>2</sup> B. 22. 676. — <sup>3</sup> Ann. 5. 32. — <sup>4</sup> Ann. 19. 164.

<sup>5</sup> B. 23. 181. — <sup>6</sup> B. 14. 2395. — <sup>7</sup> M. Ch. 1. 919 — <sup>8</sup> Ann. 197. 12.

<sup>9</sup> Ar. 1890. 285.



oleat bildet, und daß die Ölsäure dadurch chlorhaltig wird, wie aus analytischer Untersuchung folgt.

REUTHNER<sup>1</sup> benutzte, wie seine Vorgänger, zum Trocknen von Äthylenoxyd Chlorcalcium, bis er fand, daß feuchtes Äthylenoxyd sich mit Ätzkalk und Äthylenchlorhydrin umsetzt. Von da ab trocknete er es mit Natronkalk.

Andererseits sei auf die merkwürdige Mitteilung LADENBURG<sup>2</sup> gewiesen, daß sich d-weinsaures d-Coniin bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium trocknen läßt, das Trocknen über Schwefelsäure nicht verträgt.

Auch nimmt Chlorcalcium nicht aus allen Flüssigkeiten die Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses z. B. für genaue Siedebestimmungen von Wichtigkeit, so wendet man Natrium (bei Kohlenstoff), Phosphorpentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumnitrat dient fast nur zum Trocknen empfindlicher Nitrate sowie zum Trocknen von Dämpfen der salpetrigen Säure, Jodcalcium zum Trocknen der Jodwasserstoffsäure.<sup>3</sup>

Mittels Chlorsilicium befreite LADENBURG<sup>4</sup> einmal Essigester von letzten Spuren von Alkohol und Wasser, und FRIEDEL und CRAFT<sup>5</sup> statuierten, daß Kieselsäureester mit wasserhaltigem Alkohol auf 100° letzteren in absoluten verwandelt. Chlorzink diente HARTMANN<sup>6</sup> zum Trocknen von Petroleum.

Bei Stoffen, die mit Äther extrahiert werden sollen, und deshalb getrocknet werden müssen, ohne daß dieses in einer der bisher beschriebenen Weise möglich wäre, hilft man sich etwa so, wie in physiologischen Laboratorien das Trocknen von Gehirnsubstanz üblich ist. Man verreibt hierzu nämlich mit genügenden Mengen von gebranntem Gips. Nachdem nach einigen Tagen sicher alles Wasser als Krystallwasser gebunden, reibt man die Masse von neuem, die sich nun bequem extrahieren läßt.

## Entfernen des Wasserdampfes sowie einzelner Gase aus Gasgemischen

An das Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten schließt sich das Trocknen der Gase anzureihen. Es findet in der von der anorganischen Chemie her mit den von uns bereits für Flüssigkeiten genannten hier geeigneten hygroskopischen Substanzen statt. Dabei ist aber auf die Differenz gegenüber dem Gase besonders zu achten, wie sich z. B. aus dem vorangehend mitgeteilten Verhalten des Äthylenoxyds gegenüber dem Calcium ergibt.

Abgesehen vom gasförmigen Wasser kann man etwa noch folgende nach allgemein anwendbaren Methoden aus Gasgemischen entfernen. Wenn man saure Gase durch Alkalien und alkalische durch Säuren abscheidet, leitet man zur Entfernung von Chlorgas aus Gasgemischen das Gas

<sup>1</sup> M. Ch. 15. 666. — <sup>2</sup> B. 27. 3065. — <sup>3</sup> Cr. 112. 717. — <sup>4</sup> B. 3. 30

<sup>5</sup> Ann. Ch. Ph. 4. 9. 5. — <sup>6</sup> B. 24. 1019.

erwärmtes Antimon, zur Entfernung von Bromdampf über roten Phosphor. Entfernung von Schwefelkohlenstoffdampf leitet man es nach THAN<sup>1</sup> eine mit Kautschuk gefüllte Röhre, und zur Entfernung von Cyanstoffgas über Baumwolle, die mit feuchtem Quecksilberoxyd gemengt ist.

Im vorangehenden Abschnitt genannte Substanzen:

S. 211.	Chlorgas S. 212.	Natriumhydroxyd S. 205.
oxyd S. 212.	Chloroform S. 204.	Natriumsulfat S. 211.
S. 205.	Chondroitin S. 209.	Natronkalk S. 205.
ron S. 205.	Cyanwasserstoffgas S. 213.	Ölsäure S. 211.
S. 111.	Essigester S. 211.	Paraffin S. 205.
vakuumatmosphäre	Fleisch S. 209.	Petroleum S. 212.
05.	Gehirnsubstanz S. 212.	Phosphor S. 213.
noxyd S. 205. 210.	Gips S. 212.	Phosphorpentoxyd S. 205.
S. 205.	Jodwasserstoff S. 212.	Propylalkohol S. 211.
alkohol S. 211.	Kaliumbisulfat S. 210.	Quecksilberoxyd S. 213.
impf S. 213.	Kaliumferrocyanid S. 210.	Salpetrige Säure S. 212.
nbromid S. 210.	Kaliumhydroxyd S. 205.	Schwefelkohlenstoff S. 206.
nchlorid S. 210.	Kaliumkarbonat S. 210.	Schwefelkohlenstoffdampf
njodid S. 212.	Kalk S. 205.	S. 213.
nnitrat S. 212.	Kautschuk S. 213.	Schwefelsäure S. 205.
noxyd S. 210.	Kieselsäureester S. 212.	Siliciumchlorid S. 212.
nsulfat S. 210.	Kohlensäureatmosphäre	Weinsaures Coniin S. 212.
alciumalkoholat	S. 205.	Zinkchlorid S. 211.
11.	Kupfersulfat S. 210.	
alciumessigester	Natrium S. 212.	
211		
alciummilchsäure-		
r S. 211.		

<sup>1</sup> Ann. Suppl. 5. 236.



**Spezieller Teil.**



## ylieren, Benzenylieren, Oximieren u. s. w.

*ndung der acylierten Körper.*

### Allgemeine Darstellungsmethoden.

*Gegenwart von Pyridin.*

*Gegenwart von Kaliumkarbonat.*

*Gegenwart von Natriumäthylat.*

### Spezielles über:

<i>hydrid</i>	<i>Diacetylieren</i> <i>Benzalverbindungen</i> <i>Benzylidenverbindungen</i> <i>Säuren und Dinitrochlor-</i> <i>benzol</i>	<i>Amidoguanidin</i> <i>Phenylhydrazin</i> <i>Bromphenylhydrazin</i> <i>Hydrazinodiphenyl</i>
<i>re</i> <i>id</i> <i>chlorid</i> <i>lorid</i> <i>lorid</i>	<i>Verbindungen von Aldehy-</i> <i>den und Ketonen mit:</i> <i>Hydroxylamin</i> <i>Semikarbaxid</i> <i>Semioxamazid</i>	<i>Verbindungen von Kohlen-</i> <i>wasserstoffen und Phenolen</i> <i>mit:</i> <i>Pikrinsäure</i> <i>Styphninsäure.</i>

abschnitt „Krystallisieren“ des allgemeinen Teiles haben wir die kennen gelernt, welche dazu dienen können, Substanzen als solche formen zu bringen und sie auf diesem Wege rein darzustellen. ungsgemäß wird jedoch die Krystallisationsfähigkeit vieler Sub- ch sie begleitende Nebenkörper, die sich z. B. bei einer Reaktion mit ihnen bilden, so beeinträchtigt, daß sie aus den Gemischen nicht krystallisiert zu erhalten, aus ihnen gar nicht ohne weiteres in ande abscheidbar sind. So hat man denn in neuerer Zeit neben älteren eine ganze Anzahl von Methoden ausgebildet, die solche Körper hen in einer Verbindung zu gewinnen gestatten, die ihrerseits gut t, welche Verbindung hernach leicht wieder zerlegbar ist, und so den direkt nicht in reinem Zustande erhältlichen Körper auf wege rein zu erhalten gestattet. Weiter ermöglichen diese Ver- Teil die Anzahl der Hydroxylgruppen, die in den betreffenden rhanden sind, zu bestimmen.

eindarstellung von Körpern aus Gemischen durch Überführung ehende, hernach leicht wieder spaltbare Verbindungen hat also ls zur Ausbildung der in diesem Abschnitt zu besprechenden gegeben. Doch will es mir scheinen, daß die Methoden zur g leicht wieder spaltbarer Verbindungen eine weit umfassendere

als diese ihre ursprüngliche Bedeutung haben; eine Bedeutung, die erst von wenigen gewürdigt wird, die aber den nahestehenden Derivat also nicht allein den acylierten, zu immer ausgedehnterer Herrschaft dem Gebiet der organischen Synthese verhelfen wird, weil sie dann langen müssen.

Die Weiterverarbeitung nahestehender Derivate giebt nämlich oft bessere Resultate, als die des eigentlichen Ausgangsmaterials, und hat, wenn man sich den Zusammenhang überlegt, nichts Wunderbar

Ganz allgemein bekannt ist es allerdings nur vom Nitrieren matischer Amidoderivate. Die Amidogruppe ist viel zu empfindlich eine direkte Behandlung mit Salpetersäure zu ertragen; sie wird durch Oxydation zerstört, und so hat man sich für das Nitrieren Amidoderivate gezwungen gesehen, statt von ihnen selbst von ihren lierten Derivaten auszugehen, deren Acyl dann nach der Nitrierung abgespalten wird, welche Methode allmählich nach den verschiedenen Richtungen ausgebaut worden ist, wie wir im Abschnitt „Nitrieren“

Doch ist der Erfolg dieser Art des Arbeitens durchaus nicht Amidogruppen beschränkt, sondern man lege bei der Weiterverarbeitung von Körpern, soweit es möglich ist, gerade so wie die Amidowasserstoffatome, andere leicht bewegliche Wasserstoffatome, auf die sich der Erfolg des Arbeitens nicht bezieht, durch hernach leicht wieder abgespaltenen Atomkomplexe fest, bevor man die Körper der eigentlich beabsichtigten Reaktion unterwirft.

Zumeist wird es sich dann um Hydroxylgruppen handeln. Über „wie“ ist noch nicht viel zu sagen. Ist doch die beste Methode zum Schutz der Hydroxylgruppen der Polyoxyanthrachinone, wie man seit langem weiß, die, daß man sie in ihre Borsäure- oder Arsensäureester überführt. Kurzum, das noch meist benutzte Acetylieren, Benzoylieren u. s. w. ist nur als das beginnende Herumtappen auf diesem so zukunftsweisenden Wege zu betrachten.

Wie mit den leichtbeweglichen Wasserstoffatomen geht es auch mit dem noch beweglicheren doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Aldehyd- und Ketongruppe. Auch hier befinden sich aber die Methoden noch in ihrem Anfangsstadium.

Weiter ist bei aromatischen Verbindungen stets der enorme gegenseitige Einfluß benachbarter Gruppen in Betracht zu ziehen. Phenol ist schlecht nitrierbar. Phenolsulfosäure, eine an sich sehr beständige Verbindung, ist gut nitrierbar. Aber in den entstehenden nitrierten Phenolsulfosäuren erweist sich hernach der Einfluß der Nitrogruppen als bedeutend, daß nunmehr die Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit verdünnter Säure wieder abspaltbar ist. Dadurch ist der Umweg über die Sulfosäure der beste Weg, um zum Trinitrophenol, zur Pikrinsäure zu kommen. Vielleicht werden die Erfolge noch bessere sein, wenn vorher noch im Phenol das Hydroxylwasserstoffatom festlegt, und vom Phenolmethylläther  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$  ausgeht, oder den Borsäureester Phenols oder etwas Ähnliches verwendet.

Nitrogruppen machen Chloratome am gleichen Ringe beweglich in der Art solcher in aliphatischen Körpern. Die Brauchbarkeit, welche in diesem das Dinitrochlorbenzol zur Reindarstellung von Säuren bietet,



wir noch in diesem Abschnitt kennen. Nitriert man deshalb einen Chlor-körper der aromatischen Reihe und hat hernach das nunmehr leicht bewegliche Chlor ausgetauscht, so kann man dann im neuen Körper die Nitrogruppe reduzieren, die reduzierte Gruppe diazotieren, den Diazokörper etwa mit Alkohol kochen, und so die Nitrogruppe wieder durch ein Wasserstoffatom ersetzen, sie also auf diesem Wege nachträglich wieder entfernen.

Derartige Beispiele ließen sich natürlich noch zahlreiche anführen.

Wie man sich in jedem einzelnen Fall zu helfen hat, hängt so sehr von diesem an sich ab, daß es unmöglich ist, allgemeine Regeln geben zu wollen. Aber stets durchdenke man auch diese Seite des Arbeitens.

Wie viele der geradezu kläglichen Arbeiten, die man in der Litteratur findet, mit denen sich der Experimentator womöglich jahrelang ohne eigentlichen Erfolg herumgeplagt hat, hätten ganz andere Resultate ergeben, wenn er sein Ausgangsmaterial, statt es nur im Sinne der gesuchten neuen Verbindung zu verarbeiten, erst so abgeändert hätte, daß er vor dem Beginn der eigentlichen Arbeit die Gruppen festgelegt hätte, die dem glatten Entstehen des gewünschten Produkts, weil sie Nebenreaktionen aller Art veranlassen, hinderlich sind.

Infolge der Wichtigkeit, welche Verfasser dieser höchst notwendigen Vorbereitung ungezählter Arbeiten beilegt, wird er nicht unterlassen, an zahlreichen Stellen des speziellen Teiles des Buches Gelegenheit zu nehmen, an praktischen Beispielen die Vorteile, die sie bietet, zu erweisen.

Weiter ist auch in Betracht zu ziehen, was als Nebenprodukt bei einer Reaktion entsteht. Auch Rücksichtnahme hierauf kann die Resultate der Hauptreaktion auf das günstigste beeinflussen. Säurechloride geben mit Alkoholen bekanntlich auf das leichteste den entsprechenden Säureester. Nebenbei entsteht aber Salzsäure. Sorgt man nun dafür, daß diese Reaktion sich mit dem z. B. in Pyridin gelösten Alkohol vollzieht, damit die Base die entstehende Salzsäure in statu nascendi bindet, so werden die Ausbeuten oft geradezu quantitativ.

Bildet sich bei einer Reaktion Wasser, so kann es vielleicht vorteilhaft sein, statt auf  $H_2O$  lieber auf  $H_2S$  Schwefelwasserstoff hinzuarbeiten. Wenige Seiten weiterhin werden wir sehen, daß Thioessigsäure  $CH_3-COSH$  ein ausgezeichnetes Acetylierungsmittel ist, während Essigsäure selbst  $CH_3-COOH$  dazu ohne weiteres kaum zu brauchen ist. Die Berücksichtigung gerade dieses Umstandes wird an die Aufmerksamkeit des Einzelnen hohe Ansprüche stellen, da sie oft sehr ausführliche Überlegung erfordert.

Wir kehren nunmehr zu dem, was wir in diesem Abschnitte kennen zu lernen haben, zurück, zur Reindarstellung von Körpern auf dem Wege der Salzbildung, des Acylierens u. s. w. Aber welche Arten dieser nahestehenden Verbindungen sich als besonders geeignet zur etwaigen Weiterverarbeitung erweisen, darüber weiß man noch so gut wie gar nichts.

Die älteren Verfahren beschränken sich im großen ganzen auf Salzbildung. Man reinigte und reinigt auch heute noch Säuren und Basen in Form von Salzen oder Doppelsalzen. Diese zweite Methode ist für Säuren bis heute weniger beliebt, als sie wohl verdient. Das Nähere über derartige

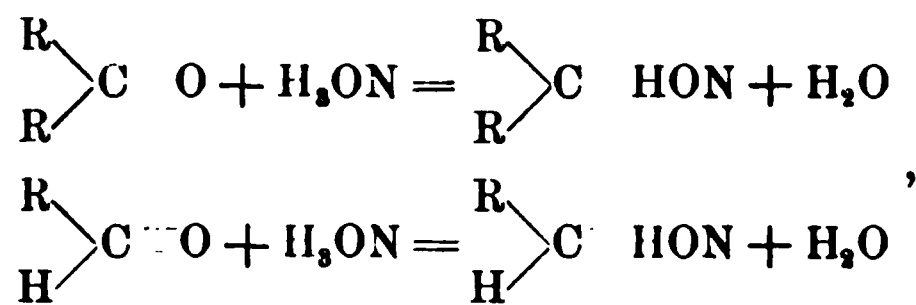
Salze finden wir im Abschnitt „Darstellung von Salzen“, wo sich im Verzeichnis auch Doppelsalze, bei denen es sich um die Reinigung der Salze handelt, angegeben finden.

Den Salzen entsprechen, rein chemisch betrachtet, die Ester, und werden auch Ester heute viel zur Reindarstellung von Verbindungen verwendet. Man hat deshalb die leichte Esterifizierung für diesen Zweck besonders ausgebildet, und finden wir die hierfür gebräuchlichen Methoden in diesem Abschnitt. Denn bei ihnen ist in der Hauptsache die Darstellung des Esters nicht Selbstzweck, sondern nur Mittel zum Zweck der Reinigung oder Reindarstellung einer Verbindung. Dagegen ist den Methoden, bei welchen es sich um die Gewinnung der Ester als solcher handelt, ein eigener Abschnitt gewidmet.

Weiter wird für unseren Zweck die erwähnte ganz erstaunliche Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Ketongruppe sehr in Betracht kommen, die ja auch, abgesehen von den leicht wieder zerfallenden Verbindungen, nach ungezählten anderen Richtungen hin verwertet wird (siehe den Abschnitt „Kondensation“).

Dieses so reaktionsfähige Sauerstoffatom sitzt doch im Keton  $>C=O$  doppelt gebunden an einem Kohlenstoffatom, dessen zwei weitere Valenzen durch zwei sonstige beliebige einwertige kohlenstoffhaltige Atomkomplexe gesättigt sind. Ist an Stelle des einen von diesen nur 1 Wasserstoffatom vorhanden, so haben wir es bekanntlich mit einem Aldehyd  $H-C=O$  zu tun und in diesen ist die Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms nicht geringer als in den Ketonen. Ist aber an Stelle des einwertigen Atomkomplexes der Ketone bzw. des typischen Wasserstoffatoms der Aldehyde die Hydroxylgruppe  $HO-C=O$  vorhanden, so haben wir Säuren, und in ihnen wird die Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms durch die am gleichen Kohlenstoffatom vorhandene Hydroxylgruppe so herabgedrückt, daß sie im Verhältnis zu der des Keton- oder Aldehydsauerstoffs geradezu verschwindet und für unseren hier vorliegenden Zweck nicht mehr in Betracht kommt. Bei Säuren hat man ja dann wohl als Ersatz die so bequemen Salze zur Verfügung, nebst dem Dinitrobenzol, das wir noch in diesem Abschnitte kennen lernen werden.

Alle Aldehyde und Ketone reagieren z. B. mit Hydroxylamin nach folgenden Gleichungen:

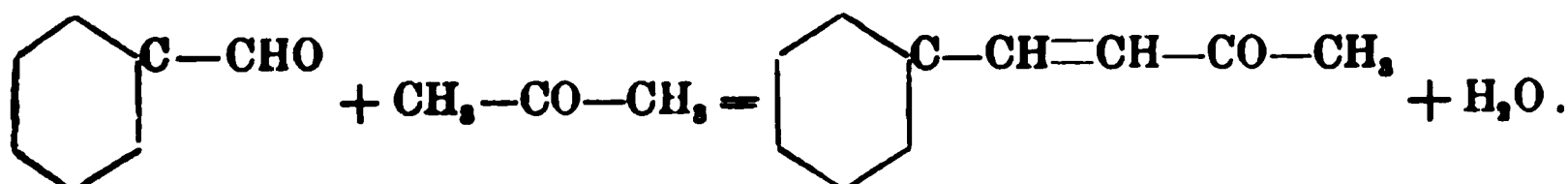


in denen R einen einwertigen Rest bedeutet.

Für solche allgemein darstellbaren Verbindungen mit Hydroxylamin, die man fast den Salzen oder Estern von Säuren vergleichen möchte, hat man keinen typischen Namen im Sinne des Wortes Salz oder Ester. Man nennt speziell Oxime und unterscheidet Aldoxime und Ketoxime. Hier ist die Nomenklatur noch leicht und infolge ihrer Ableitung gut verständlich,

Die Namen der nun folgenden nahestehenden Derivate kann man nur aus der Summe der Komponenten bilden. Denn in diesem Abschnitt handelt es sich doch immer nur um leicht wieder spaltbare Verbindungen in dem Sinne, wie man aus Salzen Säure und Base, aus Estern Säure und Alkohol wieder gewinnen kann.

Zur Vermeidung etwaigen Irrtumes sei noch ganz besonders hervorzuheben, daß sich z. B. auch Ketone und Aldehyde miteinander verbinden können. So liefern Aceton und Benzaldehyd Benzylidenaceton:



Derartige Vereinigungen treten aber fast nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln ein, und deshalb hören wir das Nähere, wie man zu derartigen Verbindungen kommt, im Abschnitt „Kondensation“. Das erhaltene Produkt, das Benzylidenaceton, gehört einer neuen Klasse von Körpern an. Mit den nahestehenden Derivaten, um die es sich hier handelt, hat es wenig zu tun, weil es nicht mehr so ohne weiteres wieder in seine Komponenten zerlegt werden kann.

Zur Erzielung einer möglichst klaren Übersicht über die in Betracht kommenden Verbindungen wollen wir nun so verfahren, daß wir nach Berechnung der allgemein brauchbaren Methoden zwei große Klassen bei ihnen unterscheiden, nämlich die stickstofffreien und die stickstoffhaltigen Verbindungen, unter welcher letzteren solche verstanden sein sollen, bei denen am stickstoff sitzender Wasserstoff durch leicht wieder abspaltbare Reste ersetzt wird.

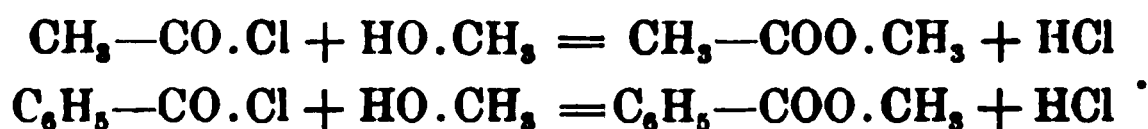
Zu stickstofffreien nahestehenden Derivaten, die im großen ganzen Ester und Benzalverbindungen sind, kommt man hauptsächlich durch Einführung des

Acetylrestes,  
Benzoylrestes (und Nitrobenzoylrestes),  
Benzolsulforestes,  
Formylrestes,  
Laktylrestes,  
Benzaldehydrestes.

### Acylieren.

Das Einführen von Säureresten aller Art bezeichnet man in neuerer Zeit mit dem gemeinschaftlichen Namen „Acylieren“. Das Acylieren hat namentlich in den letzten Jahren ganz außerordentliche Fortschritte gemacht, und so erscheint es am richtigsten, hier zuerst die neuesten, am besten brauchbaren Methoden anzuführen, und dann erst auf die älteren, die immer noch in den Fällen ihre Berechtigung haben werden, in denen die neueren allgemeinen Methoden nicht verwendbar sind, einzugehen. Läßt man Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf einen Alkohol im weitesten Sinne, d. h. auf einen Körper, der eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält, wirken, so wird man einen Ester nebst Salzsäure erhalten.

Nehmen wir, um möglichst einfache Gleichungen zu haben, den Methanol als zweiten Komponenten:



Wir sehen, immer tritt Salzsäure auf. Diese scheint der Reaktion, wenn Benzoylchlorid angewendet wird, recht hinderlich zu sein, wie gar nicht übermäßig lange bekannt ist. Denn das Benzoylieren ist erst allgemein üblich geworden, nachdem gefunden war, daß sich die Benzoësäureester mit größter Leichtigkeit in Gegenwart von viel Natronlauge bilden. Von vornherein sollte man annehmen, daß selbst in Gegenwart eines Alkohols das Benzoylchlorid sich eher mit der Natronlauge zu benzoesaurem Natrium als mit dem Alkohol zu einem Ester umsetzen würde. Das ist also nicht der Fall, und so kam die nach ihren Entdeckern benannte SCHOTTEN-BAUMANNsche Methode zu ihrer Bedeutung. Die heftige Wirkung der ursprünglich allein als Salzsäure bindendes Mittel zur Anwendung gekommenen Natronlauge auf Körper aller Art hat sicher aber auch viele Reaktionen vereitelt, viel Ausgangsmaterial verschmiert.

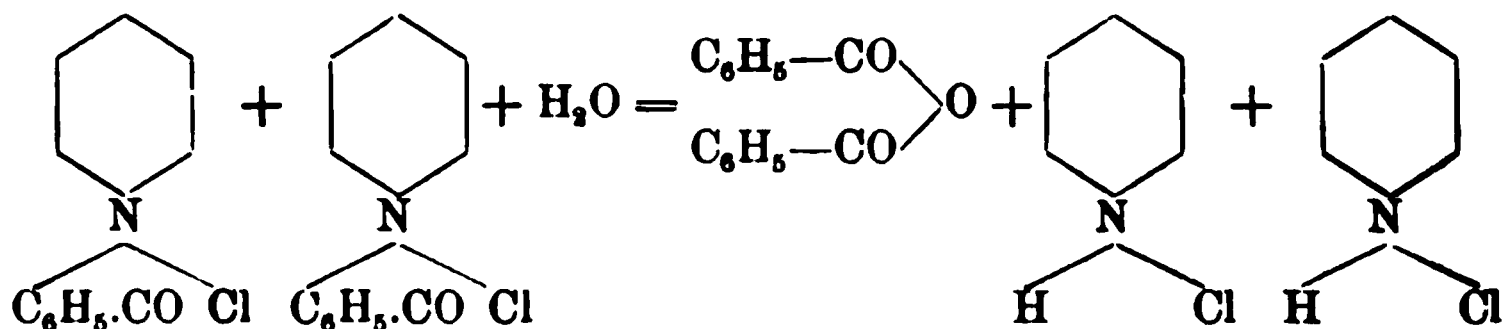
Man hat sich deshalb allmählich nach anderen Alkalien zur Bindung der Salzsäure, die diese Reaktion nun einmal liefert, umgesehen. Als solche dienen jetzt das Pyridin, welches sich als höchst wertvoll erweist, und über das wir EINHORN sehr ausführliche Untersuchungen verdanken, sowie das Kaliumkarbonat und Natriumäthylat, welche letzteren beiden CLAISEN empfohlen hat.

### Allgemeine Methoden.

#### Acylieren in Gegenwart von Pyridin.

Verfolgen wir den Gedankengang EINHORNs,<sup>1</sup> der ihn allmählich zur Ausarbeitung dieser seiner Methode führte. Wir werden dadurch am leichtesten zum Verständnis des Verlaufes der Reaktion kommen, worauf sich an die grundlegenden Prinzipien der Methode genaue Angaben über ihre praktische Durchführung anschließen sollen.

DENNSTEDT und ZIMMERMANN haben zuerst gezeigt, daß man, wenn man Säurechloride auf Pyridin einwirken läßt, sehr reaktionsfähige Additionsprodukte erhält, und MINUNNI fand dann, daß das Benzoylpyridinchlorid beim Zersetzen mit Wasser 78% Benzoësäureanhydrid und salzsaures Pyridin liefert, wobei 2 Mol. desselben in Umsetzung treten, indem der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:



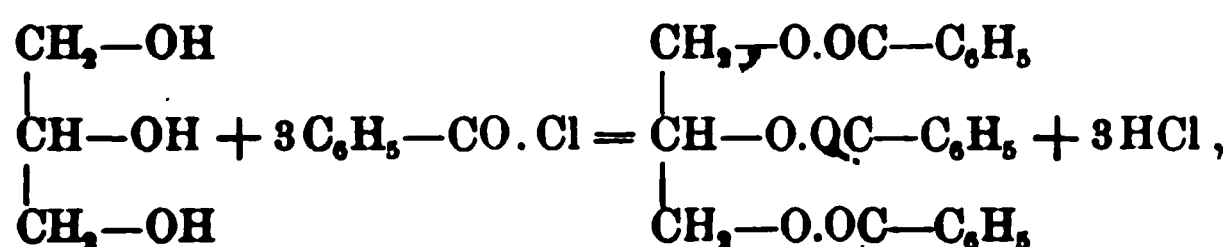
Weiter beobachtete EINHORN, daß sich Alkohole sowohl wie Phenole nicht nur in Pyridinlösung, sondern auch in Gegenwart anderer tertiärer Basen benzoylieren lassen.

<sup>1</sup> Ann. 301. 7.

Die Benzoylierung sauerstoffhaltiger Verbindungen unter Anwendung der Methode war in der Zwischenzeit wohl auch von einzelnen anderen ausgeführt worden, ohne sie aber zu einer Allgemeinmethode auszuwickeln. Den größten Erfolg mit ihr hatte CLAISEN erzielt, indem er zeigte, daß bei der Benzoylierung des Acetessigesters und ihm analog gegebene Verbindungen nach der Pyridinmethode das Benzoyl stets an den Ester tritt, während aus den betreffenden Natriumsalzen und Benzoylchlorid immer am Kohlenstoff benzoylierte Derivate entstehen.

Bei der Acylierung der mehrwertigen Alkohole war schon bekannt, daß die Pyridinmethode häufig zu anderen Produkten führt, wie das SCHOTTEN-BAUMANNsche Verfahren.

Während das dreiwertige Glycerin nach beiden Methoden Tribenzoat liefert,



man aus dem vierwertigen Erythrit nach SCHOTTEN-BAUMANN ebenfalls Tribenzoat, in Gegenwart von Pyridin jedoch ein Gemenge von Di-, Tetra- und Tribenzoat, welches sich leicht zerlegen läßt. Umgekehrt konnte man in Gegenwart von Natronlauge aus dem sechswertigen Mannit einen Benzoyl-ester gewinnen, während in Pyridinlösung selbst in der Wärme die Einwirkung von Benzoylchlorid nur zum Dibenzoylmannit führt.

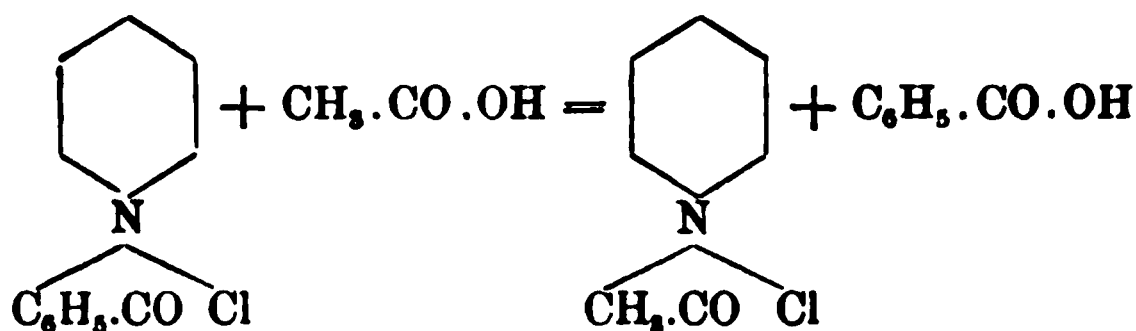
Die allgemeine Brauchbarkeit der Pyridinmethode zur Acylierung einfacher Phenole wurde nun von EINHORN hauptsächlich am Guajacol, Eugenol und p-Tolylphenol studiert, deren Acetyl- und Benzoylderivate dargestellt wurden. Von Interesse boten noch die Versuche mit mehrwertigen Phenolen und Carbonsäuren. Brenzkatechin und Resorcin lieferten bei der Behandlung mit Benzoylchlorid bei dem Pyridinverfahren Gemenge der Mono- und Di-Verbindungen, und zwar das Brenzkatechin mehr Mono-, das Resorcin mehr Di-Verbindung, während man nach SCHOTTEN-BAUMANN aus letzterem Tribenzoat bekommt.

Besonders gut eignet sich die Pyridinmethode häufig zur Darstellung acylierter, mehrwertiger, gegen Alkali empfindlicher Phenole. So kann man z. B. aus dem Pyrogallol neben wenig Tribenzoat, welches sich stets in beträchtlicher Menge Monobenzoylpyrogallol darstellen. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Pyridinlösung des Pyrogallols entsteht Triacetat, mit Chlorkohlensäureester neben dem Tri- unter geeigneten Bedingungen auch der Dikohlensäureester des Pyrogallols, während das Aldehyd-Verfahren hier vollständig im Stiche läßt.

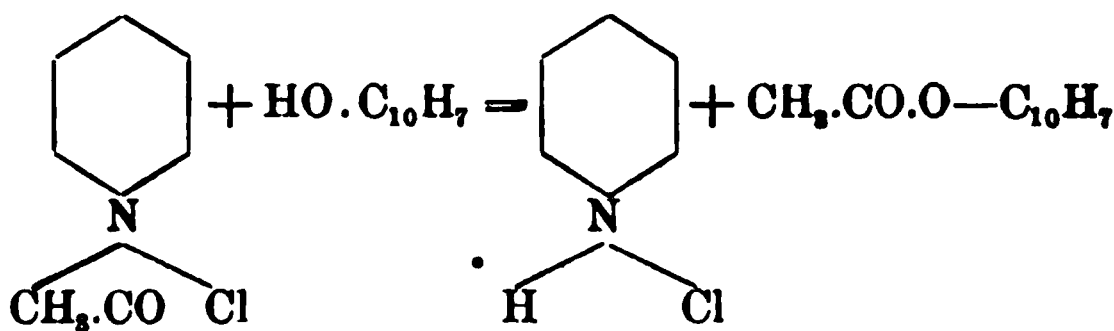
Es ist bemerkenswert ist, daß die Pyridinmethode auch gestattet, in der Lösung in der Kälte zu acylieren. So erhält man z. B. die Acetylverbindung des Eugenols und des Isoeugenols in quantitativer Ausbeute, wenn man diese Phenole in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und Acetylchlorid zutropft.

Es ist überraschender ist aber noch die Beobachtung, daß man mit Benzoylchlorid in Eisessiglösung quantitativ Acetylverbindungen darstellen kann. Der Prozess findet ebenfalls schon in der Kälte statt. Offenbar setzt sich

das zunächst entstehende Benzoylpyridinchlorid momentan mit der Essig unter Bildung von Benzoesäure und Acetylpyridinchlorid um:



Demnach verläuft z. B. dieser Acetylierungsprozess des  $\beta$ -Naphthols, Benzoesäure als Nebenprodukt auftritt, in der Weise, daß sich aus dem zunächst entstehenden Benzoylpyridinchlorid mit Eisessig Acetylpyridin bildet, wie es vorstehende Gleichung angiebt, welches sich darauf mit  $\beta$ -N umsetzt, und salzsaures Pyridin und Acetyl-naphtol liefert:



Im Abschnitt „Kondensation“ werden wir finden, daß KEMPF Einwirkung von Phosgen auf Säuren bei höherer Temperatur Säuren erhalten hat. Dieses brachte im Anschluß an das vorhergehende Ei auf die Vermutung, daß sich dieser Prozess bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte vollziehen und man dabei Additionsprodukte der Säuren mit Pyridin erhalten würde, welche in Gegenwart von Phenolen a Phenole liefern sollten, was in der That der Fall ist. Diese Acylierungen erfordert somit statt der Säurechloride oder Anhydride nur die freien und ist dadurch ganz besonders vielfacher Anwendung fähig. So kommt auf diesem Wege z. B. zu Formylverbindungen. Man löst dazu das in Pyridin auf, welches die berechnete Menge Säure enthält, deren Verbindung man darstellen will, und fügt zur kalt gehaltenen Lösung berechnete Menge gasförmiges oder in Toluol gelöstes Phosgen. Bei tropfen in Wasser scheidet sich das Acylierungsprodukt dann entweder ab, oder es bleibt im Toluol gelöst. Auf diese Weise wurden z. Acetyl-, sowie die Formylverbindungen der beiden Eugenole dargestellt (weiterhin).

Nun zur praktischen Ausführung der Methode. Zur Acylierung die Alkohole und Phenole in der Regel in der fünf- bis zehnfachen Pyridin gelöst, und das Säurechlorid wird unter Abkühlen allmählich zugefügt. Dabei findet häufig Rötung der Flüssigkeit und Abscheidung salzsaurem Pyridin statt. Nach etwa 6—8 Stunden tropft man die Reaktionsmassen in kalte verdünnte Schwefelsäure, wobei die Acylierungsprodukte weder als bald erstarrende Öle oder direkt in festem Zustande ausfallen.

Zur Benzoylierung des Glycerins gelangten auf 2 g, welche 3 M entsprachen, 9,2 g Benzoylchlorid zur Anwendung. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus Alkohol in Nadeln.



Mit dem Mannit  $C_6H_8(OH)_6$ , der in kaltem Pyridin sehr schwer löslich ist, wurde so verfahren, daß 9,3 g Benzoylchlorid, entsprechend 6 Mol., zu einer warmen Lösung von 2 g Mannit in 120 g Pyridin getropft wurden. Hierbei resultiert ein einheitliches Produkt, und zwar Dibenzoylmannit, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Arbeitet man in der angegebenen Weise, so geht die Acylierung von Eugenol  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  von i-Eugenol  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  von

$\beta$ -Naphthol  $C_{10}H_7 \cdot OH$  mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid so gut wie quantitativ von statten.

Zum Monobenzoylpyrogallol kommt man, indem man zu einer kalt gehaltenen Lösung von 10 g Pyrogallol in 90 g Pyridin allmählich 11,1 g Benzoylchlorid giebt. Trägt man die Masse nach etwa 12 Stunden in kalte verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich ein Öl ab, welches man in Äther aufnimmt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Benzoeure mit verdünnter Sodalösung und schließlich mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, welche letztere unter starker Dunkelfärbung das Monobenzoylpyrogallol aufnimmt. Diese Lösung läßt man sogleich in kalte verdünnte Schwefelsäure laufen, worauf sich etwa 8 g eines bald erstarrenden Öls abheben. Die feste Masse wird am besten durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt.

Zum Dibenzoylpyrogallol kommt man, wenn man 10 g Pyrogallollösung und 22,2 g Benzoylchlorid anwendet und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und nun das Reaktionsprodukt, wie vorstehend beschrieben, verarbeitet. Dabei bildet sich aber immer auch etwas Tribenzoat.

Zur Acylierung von Phenolen in Pyridinlösung mit Säuren und Phosgen fuhr ERNHORN so: 5 g  $\beta$ -Naphthol wurden in einem Gemisch aus 20 g Eisessig und 5 g Pyridin gelöst, sodann unter Eiskühlung 1,7 g Phosgen eingeleitet, und die Masse in Wasser gegossen, worauf sich Acetyl- $\beta$ -Naphthol abschied, deren Menge nach dem Schütteln in ätherischer Lösung mit Natronlauge 1 g beträgt. Dieselbe Menge Acetyl- $\beta$ -Naphthol resultiert, wenn man bei dem Versuche statt 1,7 g Phosgengas 8,5 g einer 20prozentigen Phosgentoluollösung benutzt, und die Reaktionsmasse nach dem Eintragen in Wasser ausbeutet. Ersetzt man die Essigsäure durch Propionsäure, so erhält man das Propionyl- $\beta$ -Naphthol, durch Valeriansäure das Valeryl- $\beta$ -Naphthol u. s. f.

Zum Formyleugenol kam er, als er 3 g Eugenol in 30 g Pyridin löste, 5 g krystallisierte Ameisensäure hinzufügte, 5 g Phosgen in die gut gekühlte Flüssigkeit leitete, und 12 Stunden in einer Kältemischung stehen ließ, bevor sie in verdünnte Säure eintrug. Man extrahiert mit Äther, schüttelt diesen mit verdünnter Natronlauge durch, und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 2 g Formyleugenol als ein Öl, welches unter 20 mm Druck bei 150° unzersetzt siedet.

Auch CLAISEN<sup>1</sup> hat, wie bereits erwähnt wurde, darauf hingewiesen, daß es bei der Acylierung von organischen Verbindungen, wie Alkoholen, Phenolen, Aminen, Ketonsäureestern, Diketonen vermittelt Acylchloriden zweckmäßig sein müßte, Substanzen hinzuzufügen, welche die austretende

<sup>1</sup> B. 31. 1024.



Salzsäure binden. Er hat für den Zweck trockne Alkalikarbonate sowie ebenfalls die tertiären organischen Basen, wie Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin empfohlen. Daraufhin untersuchte er die Möglichkeit, ob unter solchen Umständen auch die Blausäure direkt acyliert werden könne.



Der Verlauf der Reaktion bestätigte seine Erwartungen. Als er 42 g absoluter Blausäure in Äther löste, das nötige Benzoylchlorid zugegeben hatte und das Pyridin der Lösung langsam zufügte, erhielt er 133 g Benzoylcyanid nebst 55 g Dibenzoyldicyanid. Damit sind nun Säurecyanide leicht zugänglich geworden, die man bisher nur auf dem sehr unbequemen Wege der Einwirkung von Silbercyanid oder Quecksilbercyanid auf Säurechloride herzustellen vermochte.

Das Vorgehende giebt uns ein Bild der außerordentlichen Verwendbarkeit der kaum 2 Jahre im Gebrauch befindlichen Pyridinmethode. Es wird nicht nur die Reindarstellung vieler Substanzen aus Gemischen ermöglicht, sondern auch sonst zu glänzenden Resultaten führen, wie CLAISEN<sup>1</sup> Erfolg in betreff der Darstellung der Säurecyanide auf dem neuen bequemen Wege zeigt, der hier gleich des Zusammenhanges halber angefügt ist, obgleich er auch im Abschnitt „Kondensation“ hätte angeführt werden können.

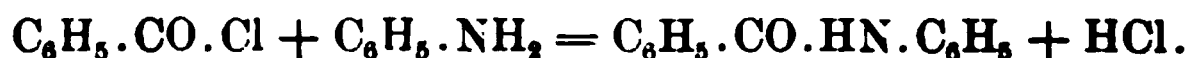
### Acylieren in Gegenwart von Kaliumkarbonat und Natriumäthylat.

CLAISEN<sup>1</sup> hat, wie erwähnt, zuerst mit großem Erfolg trocknes Alkalikarbonat, nämlich Pottasche oder calcinierte Soda, als salzsäurebindendes Mittel angewandt, wo es sich um Acylierung von Alkoholen, Phenolen oder Aminen handelte. Als Verdünnungsmittel nimmt er zumeist Äther, und berechnet die Menge des Alkalikarbonats so, daß entsprechend der Gleichung

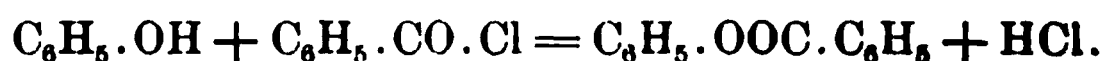


saures Alkalikarbonat entsteht. So wurden 18 g Anilin in dem zehnfachen Gewicht an trockenem Äther gelöst, und mit 42 g sehr fein gepulvertem Kaliumkarbonat auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter allmählichem Zutropfenlassen von 28 g Benzoylchlorid erwärmt.

Nach mehrstündigem Erwärmen wurde der Äther abdestilliert, Wasser zum Rückstand gefügt und die ungelöst bleibende krystallinische Substanz abgesaugt. Sie schmolz wie Benzanilid bei 163° und ihre Menge betrug 24 g.



Als er 19 g Phenol in Benzol löste, und nach dem Versetzen mit ebenfalls 42 g Kaliumkarbonat 28 g Benzoylchlorid zugab, erhielt er 31 g Phenylbenzoat:



Es würde auch ohne das Alkalikarbonat in diesen Fällen eine wenigstens teilweise Umsetzung des Acylchlorids mit dem anderen Körper (Phenol und

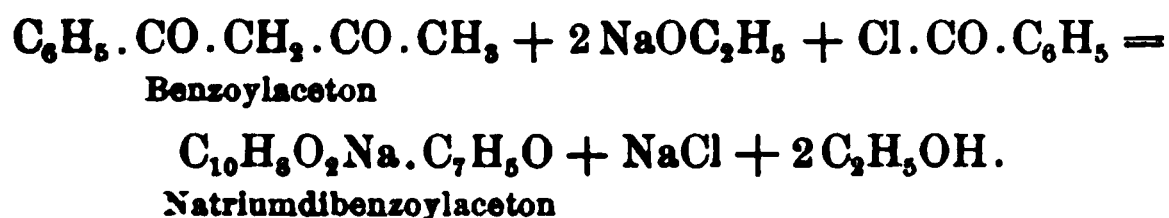
<sup>1</sup> B. 27. 3182.

min) stattgefunden haben. Durch das Karbonat wird also die Umsetzung erleichtert bzw. vervollständigt, indem es die austretende Salzsäure bindet. Hinsichtlich der Amine liegt noch ein weiterer grosser Vorteil darin, dass die gesamte Gesamtmenge acyliert wird, während sonst nach der bekannten Gleichung



die Hälfte des Amins als salzsaures Salz der Reaktion sich entzieht. Gegenüber dem SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren, auf das wir S. 235 kommen, welches auch wie das obige die totale Umwandlung des Amins ermöglicht, ist ein Vorzug darin zu erblicken, dass das lästige und zeitraubende Durchschütteln wegfällt.

PECHMANN hatte acylierte 1,3-Ketonsäureester nach dem SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren erhalten, indem er z. B. Acetessigester mit wässrigeratronlauge und Benzoylchlorid so lange durchschüttelte, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden war. Die Schattenseite der sonst auch vorzuziehen und eine gute Ausbeute liefernden SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode ist also hierbei, sobald man mit grösseren Mengen arbeitet, das unbequeme und ermüdende Durchschütteln, das sich aber nach CLAISEN auch dadurch vermeiden lässt, dass man statt der wässrigen Alkalilauge alkoholisches Natriumäthylat anwendet und zwar 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. der zu benzoylierenden Verbindung. Das Natriumäthylat können wir, **Anschluss an unsere eingangs geäusserte Ansicht, als ein Natriumhydroxyd betrachten, in welchem das gar so bewegliche Wasserstoffatom durch Äthyl vertreten ist.** In dieser Weise hat er z. B. aus 16 g Benzoylacetone 18 g Benzoylacetone erhalten, während die immer zu fürchtende Bildung von Benzoylacetoneester sich nur in minimaler Menge geltend macht. Die Umsetzung verläuft beim Benzoylacetone fast ausschliesslich im Sinne der folgenden Gleichung:



Ebenso teilen FEIST und BELART<sup>1</sup> mit, dass Benzoylchlorid direkt auf Acetylacetone weder in der Kälte noch in der Wärme in den verschiedensten Anwendungen gebrachten Lösungsmitteln einwirkt. Ebenso versagte die SCHOTTEN-BAUMANNsche Methode, bis schliesslich Natriumalkoholat, am besten in Benzollösung angewandt, zum Ziele führte. Ein Gemenge von 1 Mol. Diätylacetone, 2 Mol. Benzoylchlorid und 2 Mol. Natriumäthylat, welches bei 0° im Wasserstoffstrom getrocknet war (siehe im Abschnitt „Kondensation“), wurde 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung abgetrennt, ein gebildeten, rein anorganischen Rückstand, der aus Kochsalz bestand, abgesaugt und von Benzol befreit. Der Rückstand, ein gelbes Öl, wurde in Äther aufgenommen und von ein wenig Benzoylchlorid durch Schütteln mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung befreit, von welcher sonst kein wesentliches Produkt aufgenommen wurde. Die abgetrennte Ätherlösung hinterliess beim Abdunsten gelbe Nadeln von Dibenzoyldiacetylacetone  $C_{14}H_{10}O_3.(C_6H_5.CO)_2$ .

<sup>1</sup> B. 28. 1824.

### Spezielle Methoden.

Wir gehen nun zu den speziellen Methoden über, welche nur für die Einführung eines bestimmten Säurerestes gedacht sind, wenn auch häufig die Übertragung des Verfahrens auf ähnliche Säurereste möglich sein wird. Dem Alphabet wiederum folgend beginnen wir mit dem

### Acetylieren.

Zum Acetylieren dienen hauptsächlich Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat, Schwefelsäure oder Zinkchlorid, sowie Essigsäure, Thioessigsäure und Acetylchlorid.

Man wird auch, ohne daß sich das Verfahren viel ändert, an Stelle von Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid u. s. w. brauchen können, an Stelle von Acetylchlorid, Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid, für welches letztere wir ein Beispiel finden, u. s. f.

Schon bei den allgemeinen Methoden war öfters zu ersehen, daß, wenn Körper mehrere Hydroxyle enthalten, also mehrwertige Alkohole repräsentieren, bald eines, bald mehrere von diesen gleichzeitig durch den Säurerest vertreten werden, der gleichen Erscheinung müssen wir bei den speziellen Methoden begegnen.

### Essigsäureanhydrid.

#### a) Für Hydroxylgruppen.

Der Zusatz von Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid ist von LIEBERMANN<sup>1</sup> als allgemein für Acetylierungen zweckdienlich empfohlen worden.

Man erhitzt die Substanzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem d. h. geschmolzenem Natriumacetat längere Zeit am Rückflußkühler. Darauf wird man mit Wasser verdünnen und neutralisieren, worauf die Acetylverbindung ausfallen wird.

Nachdem z. B. DÖBNER und FÖRSTER<sup>2</sup> 5 g Pyrogallolbenzoïn mit Essigsäureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (10 g) etwa 2 Stunden am Rückflußkühler im Paraffinbad auf 120° erhitzt hatten, kamen sie nach Auswaschen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol zur Tetraacetylverbindung  $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$ .

NIETZKI<sup>3</sup> verfuhr bei der Darstellung des Chlorhydrats des Diacetylsafranins in folgender Art. Weil die freie Base schwer zugänglich ist, mischte er das Chlorhydrat derselben mit trockenem Natriumacetat und erhitzte es ebenfalls mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Auch ganz unbeständige Körper können so in luftbeständige Derivate übergeführt werden. So erhielt LIEBERMANN<sup>4</sup> das Indigoweiß in Form seiner Acetylverbindung in luftbeständigen Krystallen, als er mit der Reduktion des Indigo zugleich dessen Acetylierung verband. Er verwendete auf 1 Teil des zu reduzierenden Substanz 2 Teile Natriumacetat und 3 Teile Zinkstaub und

<sup>1</sup> B. 20. 1982. — <sup>2</sup> Ann. 257. 36. — <sup>3</sup> B. 16. 468. — <sup>4</sup> B. 24. 4180.

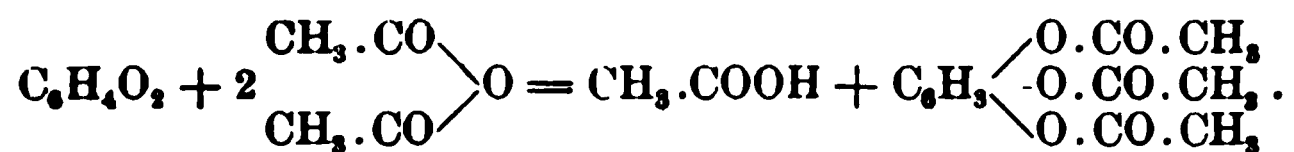
chte längere Zeit mit 10—15 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflußhler.

Findet eine Reduktion der Körper nach stattgehabter Acetylierung statt, können natürlich trotz des Acetylrestes sehr unbeständige Körper erhalten werden. So ging das Reduktionsprodukt, welches BAEYER<sup>1</sup> bei Reduktion von Acetylrisin mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, an der Luft wieder schnell in Acetylrisin über.

In manchen Fällen reicht die Temperatur des siedenden Essigsäureanhydrids nicht zur Acetylierung aus. So mußten TIEMANN und DE LAIRE<sup>2</sup> Teile Iridin mit 5 Teilen geschmolzenem Natriumacetat und 10 Teilen Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 150° erhitzen. Erst dann hat sich Acetyliridin  $C_{18}H_{14}O_8(C_2H_3O)_2$  gebildet, welches sich in Krystallen abscheidet, wenn man das dickflüssige Liquidum mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid für sich oder in Gegenwart von Natriumacetat auf Benzochinon entsteht in wenig glatter Weise nach BUCHKA<sup>3</sup> und SARAUW<sup>4</sup> Hydrochinondiacetat. Läßt man aber Essigsäureanhydrid und Chinone in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure aufeinander einwirken, so bilden sich in vorzüglicher Ausbeute Triacetate der Oxyhydrochinone.

So sollen 15 kg Benzochinon<sup>5</sup> allmählich in ein Gemisch von 40—45 kg Essigsäureanhydrid und etwa 1 l konzentrierte Schwefelsäure eingetragen werden. Unter starker Wärmeentwicklung geht das Chinon in Lösung. Die Temperatur wird zweckmäßig auf 40—50° gehalten. Die Bildung des Triacetats verläuft nach folgender Gleichung:



Die Reaktion ist beendet, wenn keine Temperatursteigerung mehr eintritt. Die Masse wird in Wasser eingetragen, worauf sich das Triacetat des Oxyhydrochinons als schnell erstarrendes Öl abscheidet. In gleicher Weise läßt sich die Reaktion mit Toluchinon, α- und β-Naphtochinon durchgeföhrt.

Die Esterifikation der Zuckerarten mittels Essigsäureanhydrids allein nach CHÜTZENBERGER erfolgt nur langsam. Sie wird sehr beschleunigt, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat oder Chlorzink vornimmt. Aber die beiden Zusätze wirken, wie TANRET<sup>6</sup> gefunden hat, nicht immer übereinstimmend. So werden Di- und Polysaccharide durch Natriumacetat in Ester übergeföhrt, die durch Verseifung mit Barythydrat leicht das ursprüngliche Kohlehydrat zurückliefern, während sie bei Anwendung von Chlorzink Ester der Glucosen liefern, also gleichzeitig hydrolytisch gespalten werden.

Hinsichtlich der verschiedenen Wirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat, Schwefelsäure und Chlorzink, sowie des Zusammenhanges halber auch gleich des Acetylchlorids, sei folgendes mitgeteilt:

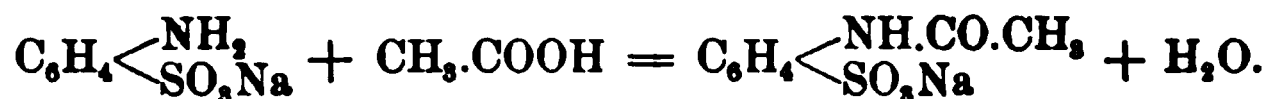
<sup>1</sup> B. 12. 1809. — <sup>2</sup> B. 26. 2013. — <sup>3</sup> B. 14. 1327.

<sup>4</sup> Ann. Ch. Ph. 209. 127. — <sup>5</sup> D. R.-P. 101607. — <sup>6</sup> Cr. 120. 194.

### Eisessig und Essigsäure.

Fälle, in denen schon Eisessig oder sogar Essigsäure zum Acetylieren genügen, mögen häufiger sein, als man glaubt. Ersterer mag namentlich öfter, wenn man von Salzen statt von freien Amidosäuren ausgeht, diesem Zweck dienen können, und letztere bei empfindlichen Substanzen angebracht sein.

NIETZKY<sup>1</sup> konstatierte bereits, daß Sulfanilsäure sich nicht als solche, sondern nur in Form ihrer Salze acetylieren lasse. Dieses geht dann allerdings besonders leicht vor sich, wie HOFFMANN<sup>2</sup> fand, denn hierzu genügt nun schon Eisessig:



Man erhält hierzu gleiche Teile sulfanilsaures Natrium und Eisessig während 6—8 Stunden im Sieden. Darauf wird die überschüssige Essigsäure möglichst abdestilliert und der Rückstand in möglichst wenig, nämlich circa der Hälfte seines Gewichtes, an heißem Wasser gelöst. Das Filtrat hiervon wird in der Kälte mit 98—99prozentigem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Er ist reines acetsulfanilsaures Natrium.

Acetanilid und die Acettoluide sind immer durch Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf die entsprechenden Amine hergestellt worden. Es war üblich, die Säure in der wasserfreiesten Form anzuwenden, weil der Gleichung zufolge ja die Reaktion von der Ausscheidung des Wassers abhängig ist:



Man hat deshalb angenommen, daß die Gegenwart des Wassers vermieden werden müsse, und die allgemeine Erfahrung spricht ja auch dafür. Selbst nach zehnstündigem Sieden von Anilin mit Eisessig unter Rückfluß ist noch ein Teil nicht in Acetanilid verwandeltes Anilin vorhanden.

Dann hat man im Jahre 1897<sup>3</sup> gefunden, daß wenn man Anilin und die Toluidine unter Druck mit Essigsäure, die nur 50 oder 33 prozentig ist, erhitzt, Acetanilid bzw. die Acettoluide gebildet werden.

Werden Anilinöl und 50prozentige Essigsäure miteinander bis zum Eintritt einer klaren Lösung gemischt, wobei man etwa 30% Essigsäure mehr, als die Theorie verlangt, anwendet, und in einem Autoclaven 30 Stunden auf ungefähr 150—160° erhitzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer mit verdünnter Essigsäure gemischten Acetanilidmasse erstarrt. Bei der Destillation gehen zuerst Wasser und Essigsäure und hernach das Acetanilid über. Auch kann man die Essigsäure durch Natronlauge abstumpfen und das abfiltrierte Acetanilid durch Umkrystallisieren reinigen.

### Thioessigsäure.

PAWLEWSKI<sup>4</sup> verdanken wir die Einführung der Thioessigsäure als Acetylierungsmittel. Veranlassung zu ihrer Verwendung gab ihm die vielbestätigte

<sup>1</sup> B. 17. 707. — <sup>2</sup> D. R.-P. 92796. — <sup>3</sup> D. R.-P. 98070. — <sup>4</sup> B. 31. 661 (1898)

Thatsache, daß passivere Gruppen sich öfters leichter abspalten, als ihnen ähnliche aktive. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei seiner Acylierungsmethode an Stelle von Wasser ist sicher die Ursache der günstigen Erfolge seiner Methode. Die Reaktion verläuft fast momentan, man erhält so gut wie reine Produkte und die Ausbeuten sind der Gleichung:



gemäß fast theoretische.

Acetanilid,  $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ , erhält man z. B. bei der Einwirkung von Essigsäure auf Anilin, wie wir vorangehend hörten, ziemlich schwer; man muß hierbei einen großen Überschufs von Essigsäure anwenden und die Körper durch 1—2 Tage im Sieden erhalten, oder man muß unter Druck arbeiten. Die Thioessigsäure wirkt dagegen auf Anilin sogleich ein. Nach dem Zusammenbringen beider Flüssigkeiten erwärmt sich die Mischung, es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und alsbald erstarrt alles zu einer weißen krystallinischen Masse. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt schmilzt bei  $115-116^\circ$  und ist chemisch rein.

Nitro-m-Acetanilid,  $m-NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ . Metanitrilanilin wurde mit Thioessigsäure übergossen und bis zur Lösung des Nitrilanilins und zum Aufwallen der Masse erhitzt. Aus der noch heißen Flüssigkeit schlägt Wasser das Reaktionsprodukt in mehr als 95% der theoretischen Ausbeute nieder. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei  $154-156^\circ$ .

Acetantranilsäure. Die Anthranilsäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$  wird durch Essigsäure fast gar nicht acetyliert, jedoch sehr leicht mittels Thioessigsäure. Nach dem Ubergießen der Anthranilsäure mit Thioessigsäure erwärmt sich die Mischung, wallt auf und erstarrt plötzlich zu einer weißen, ziemlich reinen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Blättchen der reinen Acetylverbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH.C_2H_3O \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , welche bei  $184-186^\circ$  schmelzen.

### Acetylchlorid (Bromacetylbromid).

Acetylchlorid ist als Mittel zur Einführung des Acetylrestes nicht sehr beliebt. Daß es für die Einführung zahlreicher Acetylgruppen in einen Körper recht brauchbar ist, haben wir bereits beim Tetracetyltartranilid erfahren.

Wenn man es verdünnt, kann man aber mit ihm zu Monoacetylderivaten selbst von Körpern kommen, die sonst sehr zur Diacetylierung neigen. Um mittels Acetylchlorid zu dem schon erwähnten Monoacetylresorcin zu kommen, werden 5 kg Resorcin<sup>1</sup> in 7,5 kg Eisessig gelöst und bei  $25^\circ$  mit 3,5 l Acetylchlorid behandelt, wobei gut gekühlt werden muß. Zum Schluss erwärmt man noch 1 Stunde auf  $40^\circ$ . Dann zerstört man den Überschufs des Acetylchlorids durch vorsichtigen Wasserzusatz und destilliert den Essig unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom ab. Der Rückstand ist reines Monoacetylresorcin. Beim Steigern der Temperatur bildet sich Diacetylresorcin.

<sup>1</sup> D. R.-P. 103857.



BISCHOFF<sup>1</sup> löste Malanil in Benzol, kochte mit einer molekularen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler und kam so zum Acetäpfelsäureanilid.

Wenn die Darstellung freier Oxysäuren aus ihren Salzen Schwierigkeiten macht, so kann man auch hier die Salze direkt zum Acetylieren verwenden. So setzte ASCHAN<sup>2</sup> zum Calciumsalz der Dioxyhexahydrobenzoesäure, bei welcher dieser Fall vorliegt, überschüssiges Acetylchlorid, und zur Einleitung der Reaktion, die sonst ausbleibt, einige Tropfen Wasser. Nach wenigen Minuten ist unter Selbsterwärmung eine fast klare Lösung entstanden, die auf dem Wasserbade eingedampft und hernach mit etwas Wasser verrieben zu Krystallen der Diacetyldioxyhexahydrobenzoesäure erstarrt.

Es erscheint mir sehr wahrscheinlich, daß auch in sonstigen Acetylierungsfällen das Acetylchlorid sich brauchbarer erweisen wird, als im allgemeinen angenommen wird, wenn auch diese Annahme infolge der bisherigen seltenen Verwendung des Acetylchlorids für den vorliegenden Zweck erst weitere Stützen erhalten muß. Einem Patent<sup>3</sup> zufolge soll man 19 kg Äthoxyamidocymol 
$$\begin{matrix} (1) \text{CH}_3 & & (3) \\ (6) \text{NH}_2 & \text{C}_6\text{H}_2 & \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ & & (4) \end{matrix}$$
 oder die entsprechende Menge des Zinndoppelsalzes in Toluollösung mit 11,5 kg Chloracetylchlorid unter Rückfluß so lange digerieren, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung nahezu quantitativ aus. In gleicher Weise gelingt die Reaktion mit Bromacetylchlorid, von dem man aber 20 kg anwenden muß, man kommt zum Äthoxybromacetylcymidin 
$$\begin{matrix} (1) \text{CH}_3 & & (3) \\ (6) \text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} & \text{C}_6\text{H}_2 & \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ & & (4) \end{matrix}$$

### Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen.

Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen aus der Elementaranalyse berechnen zu wollen, macht oft Schwierigkeiten, da die Mono-, Di-, Trisubstitutionsprodukte hochmolekularer Körper nur sehr geringe Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung zeigen. Deshalb verseift man lieber solche Acetylverbindungen und bestimmt die Menge der abgeschiedenen Essigsäure, indem man sie nach Zusatz von Phosphorsäure — Schwefelsäure kann mit der vorhandenen organischen Substanz schweflige Säure liefern — abdestilliert und das Destillat titriert.

### Benzoylieren.

Zum Benzoylieren dienen Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid, welche beide in Äther löslich sind.

### Benzoylchlorid.

#### a) Für Hydroxylgruppen.

VICTOR MEYER<sup>4</sup> macht darauf aufmerksam, daß das Benzoylchlorid des Handels häufig Chlorbenzoylchlorid enthält, was zur Bildung chlorhaltiger

<sup>1</sup> B. 24. 2007. — <sup>2</sup> Ann. 271. 283. — <sup>3</sup> D. R.-P. 71159.

<sup>4</sup> B. 24. 4251.



erivate Veranlassung giebt, und daß ihm oft Benzaldehyd<sup>1</sup> beigemengt ist, was wegen dessen großer Reaktionsfähigkeit ebenso störend sein kann.

Der erste, der Benzoylchlorid im Sinne seiner heutigen Verwendung benutzt hat, ist BERTHELOT<sup>2</sup> im Jahre 1871 gewesen. Er sagt in der Beschreibung, daß das Benzoylchlorid  $C_6H_5.COCl$  von kaltem und auch lauwarmem Wasser nur langsam zersetzt werde. Wenn aber das Wasser Alkohol enthält, bildet sich sofort Benzoessäureester, so daß diese Reaktion zu seinem Nachweis dienen kann, denn selbst bei einem Gehalt des Wassers an Alkohol von 0,1 % läßt sich der Geruch des Esters noch deutlich wahrnehmen. Auch fere das Benzoylchlorid mit verdünntem Ammoniak Benzamid statt benzoeyriren Ammoniums.

Körper zu benzoylieren, um womöglich gut krystallisierende Derivate zu erhalten, hat im Jahre 1884 SCHOTTEN<sup>3</sup> als erster versucht, indem er Benzylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der dem entsprechenden Quantum Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge bereitete.

BAUMANN<sup>4</sup> hat dann die Methode systematisch ausgebildet und empfiehlt, was nach folgendem Beispiel zu arbeiten: 5 g Traubenzucker, in 15 g Wasser löst, wurden mit 210 ccm Natronlauge von 10 % vermischt und 30 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs sich Benzoylchlorid geschüttelt war, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Strabenzoyltraubenzucker) gebildet.

Die Überführung des Glycerins nach dieser Methode ins Benzoat ist, falls der Gehalt der Flüssigkeit unter 2 % von ihm beträgt, eine so vollkommene, daß DIEZ<sup>5</sup> darauf eine zuverlässige quantitative Methode zu seiner Bestimmung hat basieren können.

Nach PANORMOW<sup>6</sup> ist zur möglichst vollständigen Benzoylierung der Kohlenhydrate eine stärkere Natronlauge, als die von BAUMANN empfohlene, zu verwenden. Er erhielt bei Anwendung von 6 Teilen Benzoylchlorid und 48 Teilen Natronlauge von 18—20 % auf 1 Teil Kohlenhydrat bzw. Alkohol z. B. Pentabenzoyldextrose, Dibenzoylglykogen, Hexabenzoylmannit.

Dem entspricht auch die Mitteilung BAISCHS,<sup>7</sup> daß, wenn man aus normalem Harn die Kohlenhydrate als Benzoylverbindungen abscheiden will, man auf je 1 l desselben 400 ccm Natronlauge und 40 ccm Benzoylchlorid verbrauchen muß. Nur so erhält man sie in gut filtrierbarer Form, während sie bei Anwendung von nur 320 ccm Natronlauge noch klebrig und kaum filtrierbar ausfallen.

Doch halte ich es für aussichtsreicher, nunmehr mit Harnen, um aus ihnen Körper in Form von acylierten Produkten auszuscheiden, so zu verfahren, daß man sie auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne dampft und den Rückstand mit reichlichem Pyridin extrahiert. Nachdem man den Pyridinextrakt durch zugegebenes Natriumsulfat dann völlig entwässert hat, verfährt man mit ihm nach EINHORN'S Methode. Es werden wohl eine ganze Anzahl Körper, die nur in sehr geringer Menge im Harn vorkommen, auf diesem Wege isolierbar sein, namentlich wenn man Phosgengas zufügt, und so ist Säuren aller Art versuchen kann, zu krystallinischen Verbindungen zu kommen.

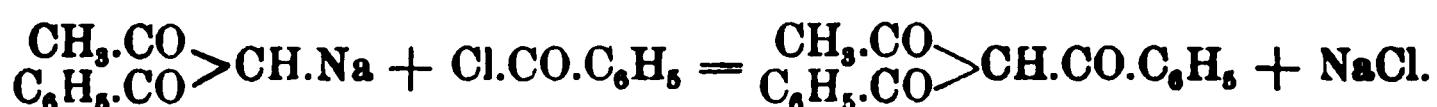
<sup>1</sup> B. 25. 209. — <sup>2</sup> Cr. 73. 493. — <sup>3</sup> B. 17. 2445. — <sup>4</sup> B. 19. 3219.

<sup>5</sup> Z. 11. 472. — <sup>6</sup> B. 24. R. 971. — <sup>7</sup> Z. 18. 200.

PECHMANN<sup>1</sup> löste 20 g Acetessigester in 30 ccm Wasser und 35 ccm 15prozentiger Natronlauge und schüttelte unter Kühlung mit kaltem Wasser siebenmal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg während der Operation, die etwa 1 Stunde in Anspruch nahm, nicht über 25°. Die Untersuchung ergab die Bildung von Benzoylacetessigester und Dibenzoylacetessigester zu etwa gleichen Teilen.

Wir haben im vorangehenden schon erfahren, daß für Körper dieser Art die von CLAISEN empfohlene Verwendung des Natriumäthylats weit vorteilhafter ist.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumverbindungen von Diketonen und sonstige Natriumverbindungen wird man ebenfalls Benzoyl in die betreffenden Körper einführen können, so z. B. das Benzoylacetone, weil es eine Natriumverbindung liefert, weiter benzoylieren können. CLAISEN,<sup>2</sup> der auch diese Reaktion sehr genau untersucht hat, hat ursprünglich auf in Äther suspendiertes Kalium- oder Natriumbenzoylacetone Benzoylchlorid wirken lassen, aber die Ausbeute ist sehr schlecht, weil das entstehende benzoylierte Benzoylacetone (Dibenzoylacetylmethan) ebenfalls eine Natriumverbindung giebt, die nun ihrerseits durch das Benzoylchlorid weiter benzoyliert wird. Aus theoretischen Gründen, die wir hier nicht wiedergeben wollen, muß es daher besser sein, das anzuwendende Benzoylchlorid nur portionsweise zuzugeben. Außerdem bewährte sich die Verwendung alkoholischer Lösungen.

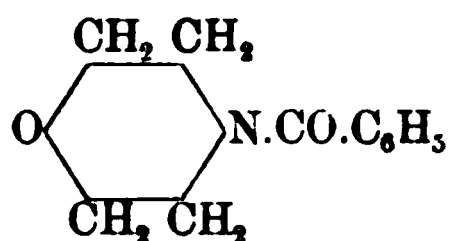


Es wurde eine Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol bereitet, und in 50 ccm dieser Lösung wurden 16,2 g Benzoylacetone  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  gelöst. Darauf wurden unter Eiskühlung 7 g Benzoylchlorid zugegeben, und das Ganze blieb 2 Stunden in Eis und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Wieder ward auf 0° abgekühlt und wurden neue 25 ccm Natriumäthylat und 3,5 g Benzoylchlorid zugefügt. Das wurde dann nach 4 Stunden in gleicher Weise mit 12,5 ccm Natriumäthylat und 1,8 g Benzoylchlorid und schließlich mit 6,2 ccm und 0,9 g wiederholt. Die rötlichgelbe Mischung war nun nach 12 Stunden zu einem Brei von Natriumdibenzoyl-

acetylmethan  $\text{NaC} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  erstarrt. Wasser löst das Salz unter Zurücklassung von etwas Benzoeester. Aus der Lösung wurde die neue Verbindung durch Eisessig als Öl gefällt, dessen Überführung in Krystalle noch ziemlich mühevoll war.

Manche Körper werden sich auch ohne Anwendung von Natronlauge durch Benzoylchlorid in ihre Benzoylverbindungen überführen lassen. So kommt man nach KNORR<sup>3</sup> zum Benzoylmorpholin besser als nach der BAUMANN-SCHOTTENSchen Methode, indem man eine Lösung von 18 Teilen wasserfreiem Morpholin in der zehnfachen Menge trockenem Äther mit 14 Teilen Benzoylchlorid, welche ihrerseits in 10 Teilen Äther gelöst sind, versetzt. Das sofort ausfallende salzsaure Morpholin wird abfiltriert, und die eingedunstete Ätherlösung hinterläßt das Benzoylmorpholin:

<sup>1</sup> B. 25. 1145. — <sup>2</sup> Ann. 291. 53. — <sup>3</sup> Ann. 301. 7.



in gut ausgebildeten Prismen.

CIAMICIAN und SILBER erwärmten zur Darstellung von Benzophloroglucinmethylester 3 g in 30 ccm Benzol gelösten Phloroglucinmethylester mit 2,5 g Benzoylchlorid und 2 g granuliertem Chlorzink im Ölbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der halbfeste Rückstand einige Male mit Wasser und Natriumkarbonat ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch kann es nötig werden, im Einschlussrohr zu arbeiten. So erhitzen GRÄBE und PHILIPPS<sup>1</sup> Oxyanthrachinolin mit der 3—4fachen Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf 150°. Die entstandene Masse wurde erst mit Wasser ausgekocht und dann kalt mit verdünnter Natronlauge digeriert und ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war. Durch Lösen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroin erhielten sie Benzoyloxyanthrachinolin.

#### b) Für Amidogruppen.

SENFTER und TAFEL<sup>2</sup> behandelten  $\gamma$ -Amidovaleriansäure in konzentriert wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali und befreiten die angesäuerte Lösung durch Ausschütteln mit Äther von Benzoesäure. Aus der sauren Lösung schied sich im Laufe von 12 Stunden die krystallisierte Benzoylamidovaleriansäure ab.

BAMBERGER und WILLIAMSON<sup>3</sup> stellten größere Mengen von Benzoyldekahydrochinolin  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , das früher kaum zu erhalten gelungen war, so dar, daß sie 6 g Dekahydrochinolin in einer Lösung von 2,5 g Kali in 10 g Wasser suspendierten und mit 15 g Äther vermischten. Dazu giebt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 6 g Benzoylchlorid in der gleichen Menge Äther. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt. Dann hebt man die ätherische Schicht ab, wäscht sie successive mit Wasser, verdünnter Säure und wieder mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium, entfernt das Lösungsmittel, und es hinterbleiben 10 g des krystallisierten Benzoyldekahydrochinolins.

Nach PINNER<sup>4</sup> erfordert die Überführung des Nikotins ins Benzoylnikotin einen größeren Überschuss von Benzoylchlorid, sonst erhält man nichts als schwarzes Pech. Man fügt zu in einem langhalsigen geräumigen Kolben befindlichem Nikotin die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid und erhitzt die Masse über freiem Feuer. Bei etwa dem Kochpunkte des Benzoylchlorids tritt in der inzwischen tiefschwarz gewordenen Flüssigkeit unter Entweichen von Salzsäuredämpfen ein Aufschäumen ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 15 Minuten, so daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt, läßt dann erkalten, übergießt das Produkt zur Entfernung des Benzoylchlorids mit Äther und fügt zu der dicken schwarzen teerähnlichen Masse

<sup>1</sup> Ann. 276. 26. — <sup>2</sup> B. 27. 2313. — <sup>3</sup> B. 27. 1469. — <sup>4</sup> B. 27. 1057.

etwa 15prozentige Salzsäure. In ihr löst sich das Benzoylmetanikotin, das man durch fraktionirtes Ausfällen mit Alkali reinigt, indem anfangs die teerigen Verunreinigungen ausfallen.

Benzidin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 \end{array}$  und ähnliche Diamine pflegen sogleich zwei Acetyl-

oder Benzoylreste u. s. w. aufzunehmen. Man erhält aber Monobenzoylbenzidin,<sup>1</sup> wenn man z. B. 10 kg Benzidin in 400 Liter Toluol unter Erwärmen am Rückflusskühler löst und bei 100° mit 7 kg Benzoylchlorid versetzt. Nach etwa drei Stunden ist die Reaktion beendet, und man destilliert das Toluol ab. Aus dem Rückstande entfernt man durch Waschen mit verdünnter Salzsäure unangegriffenes Benzidin, durch hierauf folgendes Waschen mit verdünntem Ammoniak etwaige Benzoessäure. Darauf löst man in Alkohol, das ein ganz wenig Dibenzoylbenzidin ungelöst läßt, während die Monoverbindung hernach aus ihm auskrystallisiert.

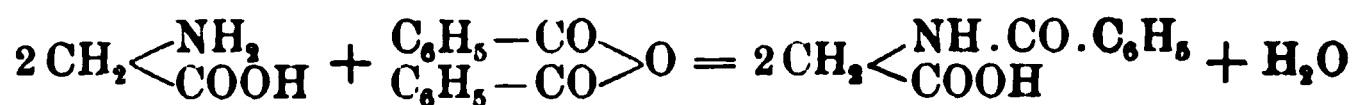
### Nitrobenzoylchlorid.

Als MEYER und ALTSCHUL den Trichloräthylalkohol aus einem durch fraktionierte Destillation nicht weiter zerlegbarem Gemisch mittelst Benzoylchlorids nach BAUMANN'Scher Methode abzuscheiden versuchten, kamen sie nur zu einem Öl. Als sie aber an Stelle des einfachen Chlorids Metanitrobenzoylchlorid nahmen, kamen sie zu dem prächtig krystallisierenden Metanitrobenzoylester des Trichloräthylalkohols  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{COO} \end{array} \cdot \text{H}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ .

### Benzoessäureanhydrid.

Nach Art des Essigsäureanhydrids kann auch Benzoessäureanhydrid, und zwar dieses häufig in sehr vorteilhafter Weise als acylierendes Mittel Verwendung finden, zumal es sich in flüssigen Basen öfters ohne weiteres auflöst.

Während die Synthesen der Hippursäure aus amidoessigsäuren Substanzen und Benzoylchlorid, oder aus Chloressigsäure und Benzamid nur theoretisches Interesse haben, weil die Ausbeuten zu gering sind, gelingt nach CURTIUS<sup>2</sup> die Benzoylierung der Amidoessigsäure



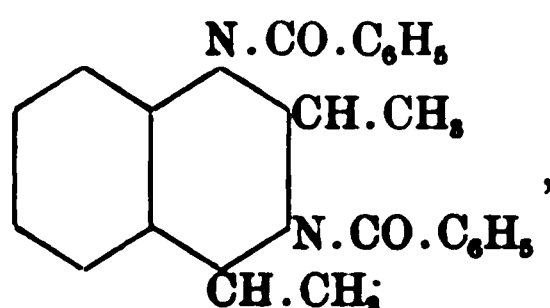
mit Benzoessäureanhydrid in vorzügliche Ausbeute ergebender Weise. Um auf diesem Wege Hippursäure darzustellen, wird fein gepulverte Amidoessigsäure in überschüssiges erhitztes Benzoessäureanhydrid allmählig eingetragen und so lange im Ölbad erwärmt, bis die Masse sich rot färbt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisiert, angesäuert und einige Tage stehen gelassen, um eine vollständigere Ausscheidung zu erzielen. Der Niederschlag wird abfiltriert und in kochendem Wasser durch Tierkohle entfärbt. Man konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kry-

<sup>1</sup> D. R.-P. 60332. — <sup>2</sup> B. 17. 1663.

**Krystallisation, und trennt die Hippursäure von der Benzoesäure durch Waschen mit Ligroin (siehe Seite 12).**

In gleicher Weise läßt sich Amidoessigester, in welcher flüssigen Verbindung sich das Anhydrid löst, in Benzoylamidoester überführen.

BICHLER<sup>1</sup> erhielt, als er in der flüssigen Base Phentetrahydrodimethyl-  
miazin  $C_{10}H_{14}N_2$ , Benzoesäureanhydrid im Überschuss löste,



und das sich von selbst erwärmende Reaktionsgemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmte, eine nach dem Erkalten erstarrende Masse, aus der er mit Soda die Benzoesäure und ihr Anhydrid entfernte, worauf das Umkrystallisieren des Rückstandes aus Ligroin das Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin lieferte.

KELLER<sup>2</sup> erhitzte Phenylorthophenylenguanidin mit seinem 5fachen Gewicht Benzoesäureanhydrid 1½ Stunden auf 130—140°. Nach dem Auskochen mit Sodalösung hinterblieb ein Rückstand, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als das dibenzoylierte Derivat  $C_{13}H_9N_3(C_7H_5O)_2$  erwies.

LIKIERNIK<sup>3</sup> führte das Lupeol in seine Benzoylverbindung (nachdem sich die Substanz beim Erhitzen im offenen Kölbchen mit Benzoesäureanhydrid braun färbte, wobei sich sehr viel Anhydrid verflüchtigte) mit gutem Erfolge so über, daß er die Substanz mit dem Anhydrid im Einschlußrohr einige Stunden auf 190° erhitzte.

## Benzolsulfochlorid.

Das Chlorid der Benzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{.Cl}$ , welches man auch Phenylsulfochlorid nennen kann, ist von HINSBERG,<sup>4</sup> auf Veranlassung von BAUMANN, auf seine Brauchbarkeit nach Art des Benzoylchlorids untersucht worden, und es zeigte sich, daß es wie dieses mit größter Leichtigkeit in Gegenwart von Wasser und Alkali Säureester und Säureamide bildet. Ja, seine Tendenz zur Bildung von Estern und Amiden ist so groß, daß dieselben sogar in Gegenwart von siedender Kalilauge entstehen. Dabei ist von Interesse, daß man mit seiner Hilfe primäre, sekundäre und tertiäre Basen neben einander nachweisen bzw. trennen kann.

Auf tertiäre Basen ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne  
Einwirkung.

Auf sekundäres Amin reagiert Phenylsulfochlorid unter der Mitwirkung der Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen.

Auf primäre Aminbasen sowohl der Fettreihe als der aromatischen Reihe reagiert Benzolsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in

<sup>1</sup> *B.* 26. 1385. — <sup>2</sup> *B.* 24. 2502. — <sup>3</sup> *Z. F.* 15. 418.

<sup>4</sup> B. 23. 2962 u. *Ann.* 265. 178.

der im Überschuss vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfongruppe stark saure Eigenschaften erhält. Hier beeinflusst also die Nachbarschaft eines Atomkomplexes das Verhalten einer ganzen Gruppe von Körpern.

Auf dieses verschiedene Verhalten läßt sich nun folgender einfache Nachweis für die Konstitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Centigramm) mit mäßig starker Kalilauge und mit Phenylsulfochlorid ( $1\frac{1}{2}$ —2 fache theoretische Menge). Nach 2—3 Minuten langem Schütteln ist die größte Menge des Sulfochlorids verschwunden. Man erwärmt nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaktion unverändert geblieben; sekundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester, krystallisierter Form, fallen läßt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges einer primären, sekundären und tertiären Base. Man behandelt ein solches Gemenge in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher, beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaktion, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaktion sofort im Dampfstrom übergetrieben werden, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisiert worden ist.

Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der sekundären Base von dem alkalilöslichen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schließlich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extrakte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Äther extrahierte alkalische Flüssigkeit läßt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf  $150$ — $160^{\circ}$  wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosäure leicht die ursprüngliche Aminbase regeneriert.

Die Amidosäuren der aromatischen Reihe reagieren nach HINSBERG<sup>1</sup> glatt mit dem Phenylsulfochlorid, aber Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagieren nicht mit dem Chlorid und Kalilauge.

Auch HEDIN,<sup>1</sup> der Verbindungen des Sulfochlorids mit aliphatischen Amidosäuren darstellte, verfuhr stets so, daß er die betreffende Amidosäure in Kalilauge löste und unter Erwärmen und Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge von Chlorid abwechselnd mit Kalilauge zusetzte, so daß die Lösung immer stark alkalisch reagierte. Nachdem alles Chlorid gelöst war, hat er erkalten lassen, wenn nötig filtriert und eine starke Säure zugesetzt.

<sup>1</sup> B. 23. 3197.



in den meisten Fällen scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag der Benzolsulfoverbindung ab. Fast alle von ihm erhaltenen Körper sind in Wasser schwer löslich und können daher leicht gereinigt werden. Er hat z. B. die betreffende Verbindung des Alanins (Amidopropionsäure), Leucins (Amidocaprionsäure) u. s. w. dargestellt.

SCHOTTEN und SCHLÖMANN<sup>1</sup> stellten das Benzolsulfopiperidin  $C_5H_{10}N.SO_2C_6H_5$  durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid  $C_6H_5SO_2Cl$  auf Piperidin ebenfalls in Gegenwart wässriger Alkalilauge dar. Die Ausbeute an diesem unzersetzt flüchtigen Präparat beträgt 90% der Theorie.

### Toluolsulfochlorid.

HEDIN<sup>2</sup> hat sich auch überzeugt, daß Toluolparasulfochlorid dem Benzolsulfochlorid entsprechende Verbindungen liefert, womit die Möglichkeit, die Sulfochloridreaktion nach den verschiedensten Richtungen auszubauen, dargelegt ist.

### Formylieren.

Der Rest der Ameisensäure kann ebenfalls zum Acylieren dienen, wofür wir schon beim Pyridinverfahren eine Methode kennen lernten.

So kamen FISCHER und HEPP<sup>3</sup> zum Diformyldiamidophenazin durch mehrstündiges Kochen der Base mit konzentrierter Ameisensäure und trockenem ameisen-saurem Natrium. Auch im Großen<sup>4</sup> wird nach diesem Verfahren gearbeitet.

Schmilzt man nämlich 50 kg salzsauren p-Amidophenoläthyläther mit 20 kg getrocknetem ameisen-saurem Natrium und etwa 5 kg Ameisensäure am Rückflusskühler zusammen, und zieht die Schmelze sodann mit siedendem Wasser aus, so krystallisiert hernach aus diesem der entstandene Formylamidophenoläthyläther aus, während alles andere in Lösung bleibt.

### Laktylieren.

Wir erfuhren soeben, daß das Formylderivat des p-Amidophenoläthyläther (dessen Acetylverbindung bekanntlich das Phenacetin ist), wasserlöslich ist, während die früher kennen gelernten Acetyl- und Benzoylderivate im großen ganzen alle in Wasser unlöslich sind. Wenn es sich nun um Gewinnung eines Körpers aus einem sonst unentwirrbaren Gemisch, das im Wasser unlöslich ist, handelt, mögen solche wasserlöslichen Acylderivate von ganz besonderem Werte sein. Wie die sich anschließenden Mitteilungen lehren, liefert auch die Milchsäure solche Abkömmlinge.

Z. B. erhitzt man zur Herstellung des Laktmethylanilids<sup>5</sup> 16 kg Milchsäureanhydrid mit 22 kg Methylanilin während 5—10 Stunden im offenen Gefäße auf 180°. Durch die teilweise erkaltete Schmelze wird zur Entfernung

<sup>1</sup> B. 24. 3689. — <sup>2</sup> B. 23. 3198. — <sup>3</sup> B. 23. 842. — <sup>4</sup> D. R.-P. 49075.

<sup>5</sup> D. R.-P. 70250.

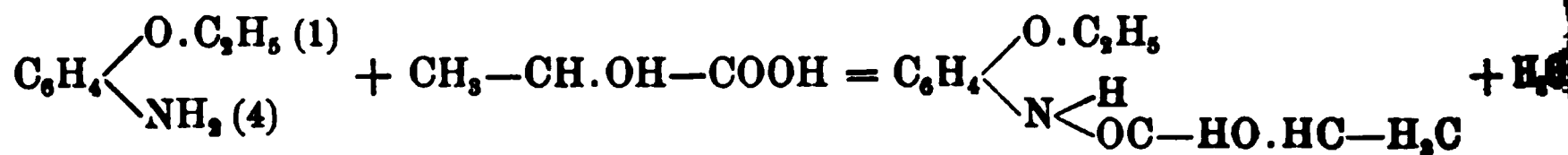


des überschüssigen Methylanilins Wasserdampf geblasen, und das zurückbleibende Öl wird in möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst. Aus dem Filtrat schießt das Laktmethylanilid



in Krystallen an, die leicht in Wasser, Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer in kaltem Ligroin löslich sind.

Man erhitzt weiter z. B. 10 kg milchsaures p-Phenetidin in einem emaillierten Kessel allmählich auf 180°, und erhält diese Temperatur unter Umrühren so lange, als noch Wasserabspaltung bemerkbar ist. Die auf etwa 100° erkaltete Masse wird in 200 Liter Wasser eingetragen und bis zur Lösung unter Tierkohlezusatz gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das leicht in heißem Wasser, heißem Benzol, Alkohol, schwer in Äther und Ligroin lösliche Laktparaphenetidid



ab.

Zum Laktylparaamidophenol kommt man ebenfalls so, daß man p-Amidophenol und Milchsäure im molekularen Verhältnis<sup>1</sup> auf ca. 170° bis zur beendigten Wasserabspaltung erhitzt, und sodann das Schmelzprodukt unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

## Allgemeines über die Darstellung diacylierter Verbindungen aus Amiden

Man fand bis vor nicht langer Zeit in den Lehrbüchern zumeist die Angabe, daß bei Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf Anilinderivate und verwandte Substanzen, nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome durch Säureradikale direkt ersetzbar sei, doch hat KAY<sup>2</sup> im Jahre 1893 gezeigt, daß das nicht richtig ist.

Zwar entsteht Diacetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ < \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$  nicht durch einfaches Kochen von Acetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ < \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$  mit Acetylchlorid. Übergießt man jedoch in einem Kolben 30 g Acetanilid mit 30 g Acetylchlorid und erhitzt am Rückflußkühler im Ölbad auf 170—180°, so vollzieht sich, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, die Reaktion in gewünschtem Sinne. Da die Wände des Kolbens durch die hohe Ölbadtemperatur stark überhitzt sind, sammelt sich das Acetylchlorid größtenteils im Kühlrohr als wieder kondensiert werdende Flüssigkeit an, und das Acetanilid kommt derart fast nur in Berührung mit den überhitzten Dämpfen des Acetylchlorids. Mit der dann fortschreitenden Reaktion verwandelt sich das Acetanilid bald in das niedrig schmelzende und daher flüssig bleibende Diacetanilid, und nach 3—4 Stunden ist die Reaktion beendet. Läßt man zu Acetanilid, das sich im mit Rückflußkühler versehenen Kolben im stets auf 180° gehaltenen Ölbad befindet, Acetyl-

<sup>1</sup> D. R.-P. 90412. — <sup>2</sup> B. 26. 2853.

chlorid langsam zutropfen, so kann man weit größere Mengen auf einmal verarbeiten.

Man rektifiziert hernach im luftverdünnten Raume, wodurch man das völlig reine Diacetylanilid als ein unter 13 mm Druck bei 145° siedendes Öl erhält, dessen Schmelzpunkt hernach bei 37° liegt. Ausbeute 20 g aus 100 g Acetanilid.

In gleicher Weise wurden o- und p-Diacettoluid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$  dargestellt.

Als 20 g Benzanilid mit 13 g Benzoylchlorid im Ölbad auf 210° erhitzt wurden, trat Reaktion ein, es entwich salzsaures Gas, und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol nebst Ligroinzusatz ergab reines Dibenzanilid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$ .

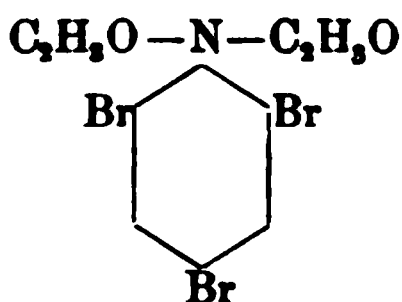
Kurze Zeit darauf haben sich auch ULFFERS und JANSON<sup>1</sup> mit dem gleichen Thema beschäftigt. REMMERS<sup>2</sup> hatte gefunden, daß Tribromanilin  $\text{H}_2\text{Br}_2\text{NH}_2$  durch siedendes Essigsäureanhydrid leicht diacetyliert werden kann. Da Anilin unter gleichen Umständen nur eine Acetylgruppe aufnimmt, suchten sie den Grund der Diacetylierbarkeit jenes Amins in der Anwesenheit der substituierenden Bromatome. Aus ihren Versuchen resultiert, daß die Reaktionsfähigkeit der freien Amine hinsichtlich der Monoacetylierung abnimmt mit zunehmender Zahl der sauren Substituenten. Dabei wirken die in der Orthostellung zur Amingruppe befindlichen Substituenten stärker als die Parasubstituenten, und die Reaktionsfähigkeit der nitrierten Amine ist weit geringer als die der entsprechenden bromierten Amine.

Weiter fanden sie, daß die Reaktionsfähigkeit der monoacetylierten Amine gegen Essigsäureanhydrid meist erheblich geringer als die der freien Amine ist. Die Reaktionsfähigkeit wird hier gleichfalls durch die Anwesenheit saurer Gruppen herabgedrückt, wenn dieselben zur acetylierten Amingruppe in Parastellung stehen. Dagegen erleichtert die Anwesenheit von sauren Substituenten die Diacetylierung in auffallender Weise. Bromierte und nitrierte Acetylderivate verhalten sich auch hier analog, in beiden Basenreihen reagieren die Orthoderivate bedeutend leichter als die Paraderivate, die nur orthosubstituierten leichter als die gleichzeitig ortho- und parasubstituierten. Auch hier sind die nitrierten Verbindungen durchweg weit schwerer diacetylierbar als die entsprechenden bromierten.

Zur Darstellung von Diacetyl-p-Bromanilin  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$  wurden 10 g Acetyl-p-Bromanilin mit 40 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr acht Stunden auf 200—210° erhitzt, und dann 18 Stunden sich selbst überlassen. Hierbei scheidet sich fast alles unangegriffen gebliebene Ausgangsmaterial ab. Das Filtrat wurde dann im Ölbad bei 180° von Essigsäure und Anhydrid befreit, und gab nach dem Umkrystallisieren die Diacetylverbindung.

Als sie o-o-p-Tribromanilin drei Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt hatten, erstarrte der flüssige Rohrinhalt zu einem Krystallbrei von acetyltribromanilin

<sup>1</sup> B. 27. 93. — <sup>2</sup> B. 7. 350.



Eine technische Ausnützung des Verfahrens zeigt uns die Überführung von Monoacetyl-p-Phenetidid (Phenacetin)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  in Diacetyl-p-Phenetidid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$  durch BISTRYCKI und ULFFERS.<sup>1</sup> Sie verfahren dazu so, daß sie 1 Mol. Phenacetin mit 4 Mol. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Gefäß auf 200° erhitzen. Die erhaltene schwach bräunliche Flüssigkeit wird vom Eisessig und überschüssigem Anhydrid befreit, indem man letztere in einem auf 180° erhitzten Ölbad abdestilliert. Der Rückstand wird in flache Schalen gegossen, mit etwa dem gleichen Volumen Benzol gemischt und eine Nacht an der Luft stehen gelassen. Hierbei verdunstet das Benzol und mit ihm die letzten Reste des Anhydrids, welche, wenn sie nicht entfernt werden, die spätere Krystallisation zu erschweren scheinen. Es hinterbleibt ein dickflüssiges Öl, das bisweilen freiwillig, meist erst in einer Kältemischung nahezu vollständig erstarrt. Diese feste krystallinische Masse wird stark abgepresst und mit viel Ligroin (Siedepunkt bis 100°) ausgekocht. Dabei schmilzt sie unter dem Ligroin zuerst zu einem Öl, das dann in Lösung geht, unter Hinterlassung geringer Mengen von festem, unverändertem Phenacetin. Die abfiltrierte Ligroinlösung scheidet beim Erkalten zunächst etwas Phenacetin ab, von dem sie abgegossen wird, dann sehr reichlich schon recht reines Diacetphenetidid, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol sich als absolut rein erweist. Die Ligroinmutterlaugen liefern beim Abdestillieren weitere, jedoch etwas gelblich gefärbte Mengen von Diacetphenetidid. Die Ausbeute ist gut.

### Benzal- und Benzylidenverbindungen.

Die leichte Beweglichkeit des Sauerstoffatoms im Benzaldehyd hat zur Darstellung krystallisierter, hernach wieder leicht spaltbarer Verbindungen von ihm mit Alkoholen und mit Amiden Veranlassung gegeben. Erstere werden als Benzal-, letztere als Benzylidenverbindungen bezeichnet. Der Benzaldehyd kann seinerseits für diesen Zweck auch substituiert sein, ohne daß das die Reaktion ändert, wofür wir ebenfalls Fälle kennen lernen werden.

### Benzalverbindungen.

Die Benzaldehydverbindungen sind ganz besonders zur Reinigung der mehrwertigen Alkohole geeignet. FISCHER<sup>2</sup> hat sie speziell bei der Reindarstellung von zu Zuckern gehörigen, also sechswertigen Alkoholen benutzt. Wenn auch derartige, den lange bekannten Acetalen ähnliche Verbindungen mit Acetaldehyd u. s. w. ebenfalls aus diesen Alkoholen sich bilden, so sind

<sup>1</sup> D. R.-P. 75611. — <sup>2</sup> B. 27. 1528.

ie mit Benzaldehyd entstehenden doch die praktisch wichtigsten, weil ihre charakteristischen Eigenschaften zur Reindarstellung der Alkohole dienen können. Entdeckt hat sie MEUNIER, und sie bilden sich leicht aus den Komponenten in Gegenwart von starker Salz- oder Schwefelsäure, und scheiden sich, da sie im Wasser fast unlöslich sind, aus dem Reaktionsgemisch auf Wasserzusatz aus. Die Anzahl der in einen Alkohol eintretenden Benzalgruppen steht nicht von vornherein fest, so fixiert Mannit 3, Sorbit 2 von denen u. s. f.

Während der Mannit und Sorbit aus ihrer Lösung in rauchender Salzsäure oder 50prozentiger Schwefelsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd ziemlich schnell als Benzalverbindungen gefällt werden und dadurch leicht ausgemischen mit anderen organischen Substanzen isoliert werden können, liefert der Dulcit unter diesen einfachen Bedingungen kein unlösliches Produkt. Man erhält aber den Dibenzaldulcit  $C_6H_{10}O_6 \cdot (CH-C_6H_5)_2$ , wenn man das Wasser nicht vermeidet und trockne Salzsäure als wasserentziehendes Mittel benutzt. Zu dem Zwecke erhitzt man 4 g sehr fein gepulverten Dulcit mit 7 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade, bis der größte Teil gelöst ist und leitet dann unter allmählicher Abkühlung gasförmige Salzsäure ein, bis klare Lösung erfolgt und völlige Sättigung bei Zimmertemperatur eingetreten ist. Nach mehrstündigem Stehen wird die Salzsäure im Vakuum über Ätznatron und Kalk verdunstet, wobei die Masse durch Abscheidung des Dibenzaldulcits erstarrt. Nach dem Waschen mit Äther kann dieses Produkt direkt aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Ganz leicht erhält man wiederum den Dibenzalerythrit  $C_4H_8O_4 \cdot (CH-C_6H_5)_2$ , wenn man 1 Tl. Erythrit in 3 Tl. Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 oder 50prozentiger Schwefelsäure löst und mit 2 Tl. Benzaldehyd kräftig durchschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch durch Ausscheidung der krystallinen Benzalverbindung. Das Produkt wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, filtriert, dann sorgfältig mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und schließlich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Durch Oxydation des Dulcits stellte er den zugehörigen sechswertigen Alkohol dar, der in Form eines Sirups erhalten wurde. Um nun den Alkohol rein zu erhalten, führte er ihn ebenfalls in die Benzalverbindung über. Zu dem Zweck wurde der Sirup in der doppelten Menge 50prozentiger Schwefelsäure gelöst, dann die gleiche Menge Bittermandelöl zugefügt und durch häufiges kräftiges Schütteln mit der wässrigen Flüssigkeit möglichst gemischt. Nach einigen Stunden beginnt in der Regel die Krystallisation der Benzalverbindung, zuweilen erfolgt dieselbe viel langsamer. Das Produkt wird nach 1—2 Tagen filtriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt nur 2—3 % des angewandten Dulcits.

Die Verbindung ist in Wasser und Äther fast unlöslich. Am besten wird sie aus heißem Alkohol umkrystallisiert, worin sie auch noch recht schwer löslich ist und aus welchem sie beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln ausfällt.

Um nun aus ihr den sechswertigen Alkohol, den Hexit, zu gewinnen, wurde sie mit der 50fachen Menge 5prozentiger Schwefelsäure und der gleichen Menge Alkohol zur Beschleunigung des Prozesses am Rückflusskühler kocht, bis klare Lösung erfolgte. Bei 1 g Substanz dauerte die Operation

ungefähr 1 Stunde. Aus der Lösung wurde zunächst die Schwefelsäure durch Barythydrat und der Überschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt, dann das Filtrat verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen.

Beim abermaligen Verdampfen blieb der reine Hexit als farbloser, süßschmeckender Sirup zurück, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther dagegen sehr schwer löslich ist. Nach zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure begann derselbe Krystalle abzuscheiden und erstarrte dann beim Umrühren in kurzer Zeit fast vollkommen.

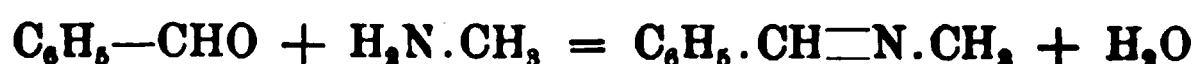
Wir sehen also, die Wiederzerlegung der Benzalverbindungen erfolgt durch verdünnte Schwefelsäure, in deren Gegenwart sie das Molekül Wasser wieder aufnehmen, dessen Austritt aus den beiden Komponenten in Gegenwart von konzentrierter Säure zu ihrer Gewinnung führt. Diese Wiederzerlegung durch verdünnte Säure ist für Benzalverbindungen allgemein brauchbar.

Die ebenfalls mittelst Benzaldehyd leicht gewinnbaren Benzale der einfacheren Alkohole, wie z. B. des dreiwertigen Glycerins, sind nicht charakteristisch für die betreffenden Alkohole.

### Benzylidenverbindungen.

(Nitrobenzylidenverbindungen. Oxymethoxybenzylidenverbindungen.)

Als ZAUNSCHIRM<sup>1</sup> Benzaldehyd mit einer wässerigen konzentrierten Lösung von Methylamin mischte, bekam er



Benzylidenmethylamin als eine bei 180° siedende Flüssigkeit.

Durch Reduktion von Nitrosoantipyrin (siehe dessen Darstellung später im Buche) erhält man das Amidoantipyrin. Seine Abscheidung<sup>2</sup> aus dem Reduktionsgemisch erfolgt am besten so, daß man die essigsäure alkoholisch wässerige, Zinkstaub enthaltende Flüssigkeit in eine Lösung hineinfiltiert, die aus 48 Teilen Benzaldehyd in 200 Teilen verdünnter Essigsäure (50prozentig) und der nötigen Menge (ca. 20 Teilen) Alkohol besteht. Zur Vollendung der alsbald beginnenden Abscheidung des Additionsprodukts wird noch einige Zeit stehen gelassen und dann der entstandene Krystallbrei abgesaugt. Zur Entfernung des nicht verbrauchten Bittermandelöls wird darauf zunächst mit 50prozentigem Alkohol gewaschen, und dann zur Lösung von mitauskrystallisiertem Zinkacetat mit essigsäurehaltigem Wasser angerührt und mit Wasser zinkfrei gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das Benzylidenamidoantipyrin wird von verdünnter Salzsäure leicht unter Abspaltung von Benzaldehyd gelöst, worauf man durch Ausschütteln mit Äther den Benzaldehyd in diesen überführt, während die wässerige Lösung das salzsaure Salz des Amidoantipyrins enthält.

Da sich Amidophenoläther nicht direkt darstellen lassen, mußte man früher, um zu ihnen zu kommen, Nitrophenoläther reducieren. Weit besser

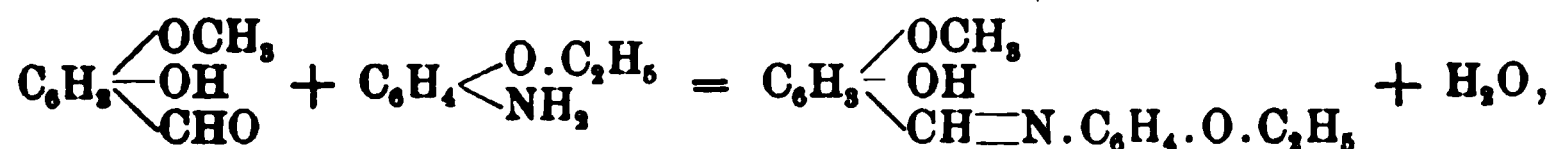
<sup>1</sup> Ann. 245. 282. — <sup>2</sup> D. R.-P. 71 261.

man erhält man aber und weit bequemer kommt man zu ihnen, wenn man folgendes Verfahren einschlägt.<sup>1</sup> Man löst z. B. 14,5 kg salzsaures Amidophenol in 100 Liter Wasser, und versetzt mit 13,6 kg essigsaurem Natrium (wodurch die Salzsäure als Chlornatrium gebunden wird) und 10,6 kg Benzaldehyd unter stetem Rühren. Quantitativ bildet sich Benzylidenamido-phenol, von dem sich ein wenig in der freien Essigsäure löst, weshalb man diese vor dem Abfiltrieren abstumpft. Zur Äthylierung des Benzylidenamido-phenols  $C_6H_5 \cdot CH=N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , die leicht erfolgt, erhitzt man sodann 12 kg dieser Verbindung mit 10 kg 95prozentigem Alkohol, 6,8 kg Bromäthyl und 8 kg NaOH von 35,6 % in einem Autoklaven 3 Stunden auf 100°. Die Äthylierung ist nunmehr vollständig, und Mineralsäuren zersetzen die Verbindung sofort in Benzaldehyd und Phenetidin  $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5$ .

WEIL<sup>2</sup> hat darauf hingewiesen, daß die leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds zur Benzoesäure es angebracht erscheinen läßt, im Laboratorium lieber ein weniger leicht oxydierbares nahestehendes Derivat desselben zu besitzen. Als solches empfiehlt er besonders den p-Nitrobenzaldehyd. So suspendierte er 2 g Rosanilin in 30 ccm Alkohol, gab 3,5 g p-Nitrobenzaldehyd hinzu und kochte 5—6 Stunden am Rückflusskühler. Durch passendes Umkrystallisieren der braunroten Krusten, die sich an den Wänden ausgeschieden hatten, kam er zum Dinitrodibenzylidenrosanilin, indem also 2 Nitrobenzaldehydreste sich hierbei mit den Amidogruppen vereinigt hatten.

Aber auch weit komplizierter substituierte Derivate des Benzaldehyds, z. B. der Oxymethoxybenzaldehyd, das Vanillin,<sup>3</sup> sind brauchbar.

So kommt man zu seiner Verbindung mit dem Phenetidin



Wenn man 10 kg Vanillin und 9 kg p-Phenetidin in 20 kg Alkohol löst, den Alkohol abdestilliert, und den Rückstand, welcher aus Vanillinparaphenetidin besteht, aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Benzol-Petroläther, umkrystallisiert. Da der Körper eine freie Hydroxylgruppe besitzt, löst er sich in Alkalien mit gelber Farbe. Aber er besitzt auch noch vom Phenetidin her basische Eigenschaften, und bildet z. B. ein gut krystallisierendes Sulfat.

Weitere Angaben über Benzylidenverbindungen finden wir im Kapitel „Nitrieren“.

### Säuren und Dinitrochlorbenzol.

Im vorangehenden haben wir Methoden kennen gelernt, welche sich im großen ganzen mit dem Ersatz des Wasserstoffs von alkoholischen Hydroxylgruppen oder von Amidoverbindungen behufs Überführung in leicht wieder spaltbare Verbindungen beschäftigen. Bei Säuren pflegt man sich, wenn es sich für ihre Reinigung nötig erweist, mit Salzen zu helfen. Aber auch hier kann man die große Krystallisationsfähigkeit der aromatischen Derivate derselben heranziehen, indem man z. B. auf ihre Natriumsalze Dinitrochlorbenzol

<sup>1</sup> D. R.-P. 69 006. — <sup>2</sup> B. 28. 208. — <sup>3</sup> D. R.-P. 96 842.



wirken läßt. Bekanntlich ist, wie schon erwähnt wurde, im Dinitrochlorbenzol das Chloratom, obgleich es am Ring sitzt, infolge der beiden neben ihm vorhandenen Nitrogruppen mindestens ebenso beweglich, wie das Chlor in Körpern der aliphatischen Reihe.

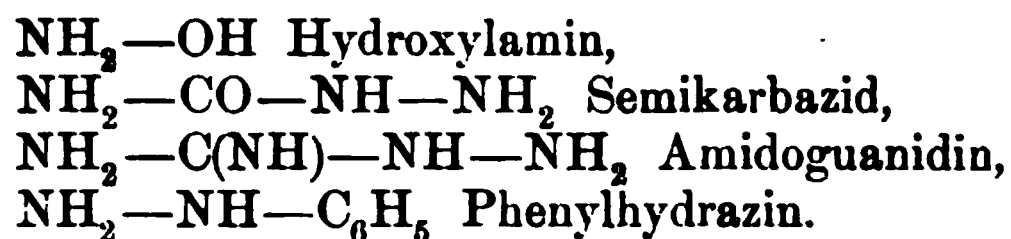
So identifizierte WERNER<sup>1</sup> eine Methylbenzhydroximsäure in der Art, daß er 0,5 g von ihr in absolutem Alkohol löste, 0,06 g Natrium zugebend und dazu 0,7 g Dinitrochlorbenzol in ebenfalls alkoholischer Lösung fügte. Sofort schied sich der Dinitrophenylester der Säure ab, der mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

### Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. s. w.

Wir haben im vorausgehenden bereits die Reaktionsfähigkeit der Aldehyd- und Ketongruppe gegenüber der Amidgruppe ausführlich hervorgehoben. Dort diente uns namentlich Benzaldehyd zur Reindarstellung von Amiden in Form ihrer Benzylidenverbindungen.

Im umgekehrten Sinne eignen sich nun manche Derivate des Ammoniaks zur Reindarstellung von Aldehyden und Ketonen. Dieses ist deshalb von ganz besonderer Wichtigkeit, weil gerade Aldehyde und Ketone sehr oft nur auf diesem Wege aus Gemischen abscheidbar sind, indem ihre Neigung zum Krystallisieren eine besonders geringe ist.

Das Ammoniak selbst führt bei seiner Einwirkung auf sehr viele Aldehyde und Ketone zu harzigen, also für unsere Zwecke unbrauchbaren Verbindungen. Wie so oft zeigt sich auch hier, daß das Anfangsglied einer Reihe für manchen Zweck nicht brauchbar ist, für den schon die nächststehenden Derivate Verwendung finden können. So ist bereits das hydroxylierte Ammoniak, das Hydroxylamin, vortrefflich geeignet, und man benutzt hauptsächlich



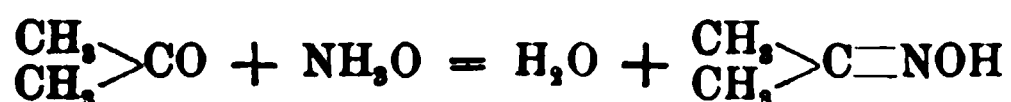
Dazu kommt, daß kein Grund vorliegt, nicht an Stelle von Phenylhydrazin, z. B. Bromphenylhydrazin zu nehmen, falls ersteres nicht recht zum Ziele führt. Ja, man wird auch Phenylhydrazinsulfosäure nehmen können, und so den betreffenden Aldehyd bzw. das Keton in ein saures Derivat überführen, das man dann aus dem Gemisch der vorliegenden Substanzen mit Alkali ausziehen vermag. Kurzum, wir sehen, der Spielraum ist auch hier sehr groß.

### Hydroxylaminderivate. Oxime.

VICTOR MEYER,<sup>2</sup> der die Einwirkung des Hydroxylamins auf Ketone zuerst beobachtet hat, an die sich später die auf Aldehyde schloß, vermischte zur Darstellung des Acetonoxims eine wässrige Lösung von Hydroxylamin (salzsaures Hydroxylamin mit genau der äquivalenten Menge 10prozentiger Sodalösung versetzt) mit Aceton, und

<sup>1</sup> B. 29. 1151. u. 1156. — <sup>2</sup> B. 15. (1882). 1324.

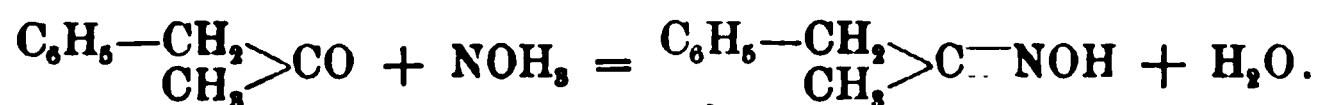




berief das Gemenge sich selbst, worauf nach 24 Stunden der Geruch des Acetons verschwunden war. Extrahiert man jetzt mit Äther, so hinterläßt dieser nach dem Verdunsten harte, äußerst flüchtige Krystalle, die getrocknet eines Acetoxim, wie die Verbindung abgekürzt genannt wird, sind.

KOLB<sup>1</sup> stellte das Oxim des Phenylacetons, welches letztere er sich durch Destillation aus Phenylessigsäure und essigsaurem Calcium bereitete, so dar, daß er eine Lösung von 10,6 g trockenem Natriumkarbonat mit einer Lösung von 13,9 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser mischte, und hierzu 26,8 g Phenylaceton, in Alkohol gelöst, gab. Die Mischung muß klar bleiben, sonst fehlt es an Alkohol. Wenn aber das Verhältnis von Wasser und Alkohol richtig gewählt ist, krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumoxim des Oxims in langen weißen Nadeln aus, die an der Luft jedoch sehr bald zerfließen.

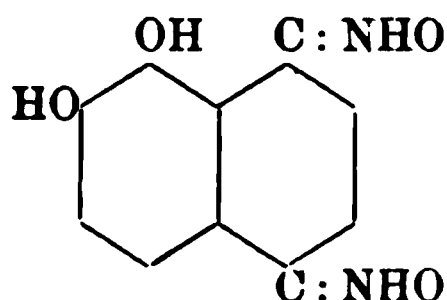
In Wasser gelöst scheidet sie auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure das freie Oxim als Flüssigkeit ab



Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde zur Gewinnung des noch reichlich darin vorhandenen Oxims mit Salzsäure neutralisiert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dessen Abdestillieren blieb eine braunrote Flüssigkeit zurück. (Versuche, das Oxim in saurer Lösung zu reduzieren, führten zur Spaltung in Keton und Hydroxylamin, siehe später im Abschnitt „Reduktion“.)

SCHIFF<sup>2</sup> kam zum Oxim des Acetessigesters, dessen Darstellung vorher vergeblich versucht war, indem er Anilin als Base zum Binden der Salzsäure des Hydroxylamins benutzte. Dazu verfuhr er so, daß er ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusammengab, worauf so gleich unter Erwärmung Lösung eintrat. Schüttelt man nach dem Erkalten die Lösung mit Äther aus, so hinterläßt dieser ein Öl, welches bald erstarrt, während die wässrige Abscheidung salzsaures Anilin enthält. Das erstarrende ist das Acetessigesteroxim  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

SCHUNCK und MARCHLEWSKI<sup>3</sup> erhitzen, um zum Dioxim des Naphthazarins



kommen, dieses in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure im Einschlußrohr auf ca. 170°. Der Röhreninhalt wird mit wässriger Natronlauge übersättigt, wobei das Dioxim in Lösung tritt, filtriert, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die erhaltene Fällung wird aus Alkohol umkrystallisiert.

<sup>1</sup> Ann. 291. 285. — <sup>2</sup> B. 28. 2731. — <sup>3</sup> B. 27. 3464.

Sollen wasserunlösliche Säuren oximiert werden, so wird man sie in Form ihrer Natriumsalze in Lösung bringen. Auf diese Art verfuhr z. B. MYLNE bei der Dehydrocholsäure. Bringt man zu einer Lösung von dehydrocholsäurem Natrium salzsaures Hydroxylamin, so wird infolge der sauren Reaktion des letzteren die organische Säure gefällt. Es bedarf eines der eingeführten Menge der Chlorwasserstoffsäure des Hydroxylamins entsprechenden Quantum Natronlauge, um wieder eine Lösung zu erhalten, in der nun freies Hydroxylamin vorhanden ist. Lässt man die so erhaltene Lösung 1 Tag lang in der Kälte stehen, oder erwärmt sie kurze Zeit auf 50—60°, so trübt sie sich durch Ausscheidung einer krystallisierten Substanz, die im Gegensatz zu Dehydrocholsäure in verdünnter Salzsäure löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie rein. Sie ist das nach der Gleichung



entstandene Trialdoxim der Dehydrocholsäure.

### Semikarbazidderivate. Semikarbazone.

(Semioxamazid.)

Bei seinen „Ortsbestimmungen in der Terpenreihe“ kommt BAEYER<sup>1</sup> im Jahre 1894 auch ausführlich auf die Frage der Identifizierung einander so nahe stehender Ketone, wie sie in dieser Reihe erhalten werden, zu sprechen, und sei es gestattet, die Anschauungen dieses großen Forschers in dieser Angelegenheit hier wörtlich wiederzugeben.

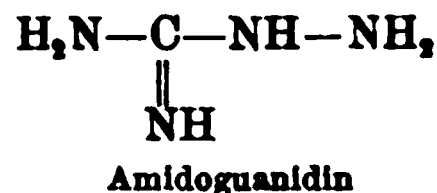
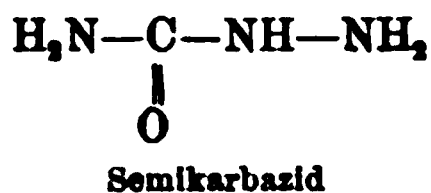
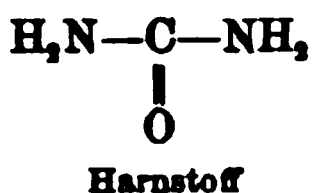
Ein Punkt von allgemeinem Interesse betrifft die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone. Die Möglichkeit ihrer Reindarstellung und Identifizierung beruht in den meisten Fällen auf der Herstellung krystallisierter Derivate. Als solcher hat man sich in dieser Gruppe hauptsächlich der Oxime bedient, da die Phenylhydrazone meist nur schwierig krystallisieren und auch sehr leicht zersetzlich sind. In einigen Fällen lässt auch das Hydroxylamin im Stich, da z. B. das Oxim des Carons flüssig und das Oxim des Carveols nach WALLACH nur teilweise zum Krystallisieren zu bringen ist. Auch aus dem Thujon konnte bisher kein festes Derivat erhalten werden.

Auch das Hydrazin ist, wie BAEYER sich überzeigte, für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar, wohl aber gewisse Derivate desselben, namentlich das Semikarbazid und das Amidoguanidin. Wie beim Ammoniak ist also auch hier das Anfangsglied der Reihe das Hydrazin ungeeignet. Da beiden genannten Körper, auf deren Anwendung er durch den Rat des Professor THIELE kam, gestatteten alle in Frage kommenden Ketone mit größter Leichtigkeit in krystallisierende Verbindungen überzuführen. Namentlich bietet das Semikarbazid ausgezeichnete Dienste, da die Verbindungen desselben sehr schön krystallisieren, große Verschiedenheit und einen häufig sehr scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Sollte eine Semikarbazidverbindung nicht zum Krystallisieren zu bringen sein, so bleibt dann immer noch übrig, die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung darzustellen, welche zwar nicht so ausgeprägte Eigenschaften be-

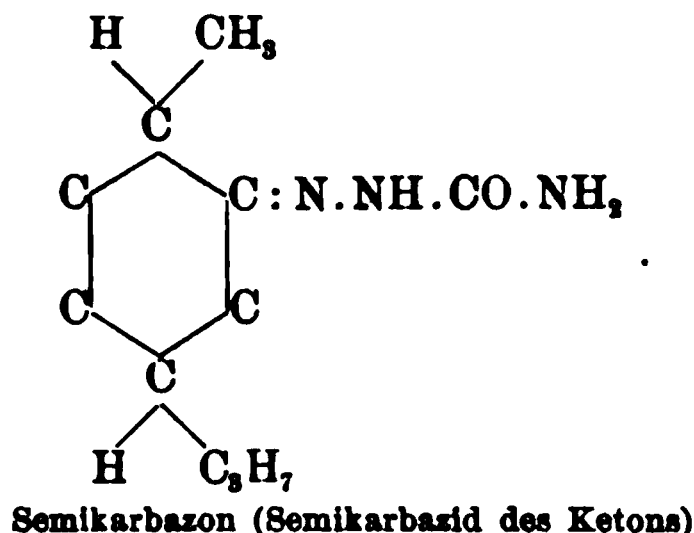
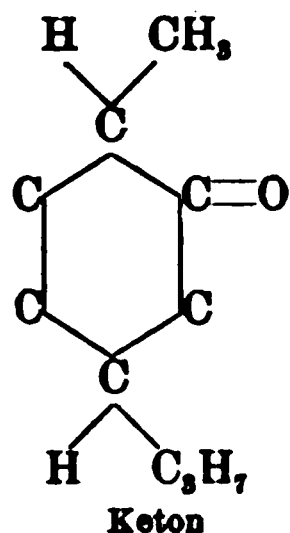
<sup>1</sup> B. 19. 2007. — <sup>2</sup> B. 27. 1918.

st, wie ein Semikarbazidderivat, dafür aber eine eminente Krystallisationsfähigkeit.



Nach THIELE<sup>1</sup> stellt man die Semikarbazidverbindungen der Ketone so her, daß man das salzsaure Semikarbazid in wenig Wasser löst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton versetzt, und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinsetzt. Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden, und schwankt, wie im Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, daß Wasser eine völlig krystallisierende Abzanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indes auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Öls.

Die Konstitution der Semikarbazidverbindungen entspricht folgendem Schema



Sie sind weder basisch noch sauer, und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht wieder in die Komponenten zerlegt.

Auch ZELINSKY<sup>2</sup> wählte bei seiner Untersuchung cyklischer Ketone, weil Hydroxylamin nicht mit allen von ihnen krystallisierbare Oxime liefert, statt dessen die Verbindungen dieser Ketone mit dem Semikarbazid. Die Bildung ist zahlreich in dieser Klasse von ihm dargestellten Semikarbazone, wie z. B. des Ketohexamethylens, des  $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylens, des  $\alpha\alpha$ -Diäthylketohexamethylens u. s. f. erfolgte außerordentlich leicht bei Einwirkung wässriger Lösungen von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat (wodurch also das Semikarbazid in der Lösung in essigsaures Salz übergeführt wird) auf die Ketone bei gewöhnlicher Temperatur. Er vermied jede Erwärmung und arbeitete unter Ausschluss von Alkohol etwa folgender Art:

20 g Semikarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat wurden in Wasser gelöst. Dieses Reagens erwies sich ihm am geeignetsten. Es wurde in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln begann alsdann in der Kälte Abscheidung der im Wasser schwerlöslichen Semikarbazone.

In Fällen, wo, wie beim  $\alpha\alpha$ -Diäthylketopentamethylen, eine solche nicht sofort erfolgte, genügte der Zusatz einiger Tropfen acetonfreien Methylalkohols, um die alsbaldige Ausscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen

<sup>1</sup> B. 27. 1918. — <sup>2</sup> B. 30. 1541.

wurden grösstenteils aus Methylalkohol umkrystallisiert und waren sodann analysenrein.

TIEMANN<sup>1</sup> wies dann darauf hin, daß die bei der Wechselwirkung von Semikarbazid mit Aldehyden und Ketonen entstehenden Semikarbazone meist vortrefflich krystallisierende Verbindungen sind. Sie dürfen nach ihm aber trotzdem für die Zwecke des chemischen Nachweises nur mit Vorsicht verwendet werden, weil ein und derselbe Aldehyd bzw. ein und dasselbe Keton oft mehrere isomere, verschieden krystallisierende und verschieden schmelzende Semikarbazone liefert. Er hat dies an den Semikarbazonen so komplizierter Körper wie des Citrals und des Pseudojonons ausführlich nachgewiesen.

Von den verschiedenen Semikarbazonen, in denen das Semikarbazid ein und desselben Aldehyds oder Ketons auftritt, sind nach ihm für den analytischen Nachweis nur diejenigen von Interesse, welche sich unter schon gekennzeichneten Versuchsbedingungen darstellen und unschwer isolieren lassen.

TIEMANN und KRÜGER<sup>2</sup> hatten bei ihren Bemühungen die Riechstoffe Jonon und Iron, welche beide Ketone sind, in Kunst- und Naturprodukten also im künstlichen und natürlichen Veilchenöl, selbst in kleinen Mengen nachweisen zu können, gefunden, daß hierzu besonders ihre Verbindungen mit Semikarbazid und Bromphenylhydrazin (siehe dort) geeignet sind.

Das Jononsemikarbazon  $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.CH_2$  läßt sich am leichtesten aus Jonon und schwefelsaurem Semikarbazid bereiten. Das letztere Salz erhält man, indem man Hydrazinsulfat in wässriger Lösung mit Soda neutralisiert, Kaliumcyanat in geringem Überschuß zufügt, nach 12 Stunden mit etwas Schwefelsäure ansäuert, von dem ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid  $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$  abfiltriert, das Filtrat vorsichtig alkalisch macht mit Aceton schüttelt und das auskrystallisierte Acetonsemikarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und die dabei ausfallende schwefelsaure Semikarbazid mit Alkohol auswäscht. Die Bildung des Jononsemikarbazons erfolgt glatt in Eisessiglösung. Behufs Darstellung der genannten Verbindung trägt man gepulvertes Semikarbazid in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält. Man läßt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Semikarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsauerm Semikarbazid umsetzen, fügt sodann die Jonon enthaltende Flüssigkeit hinzu und überläßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, um eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Jonons in Jononsemikarbazon zu bewirken. Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird ausgeäthert und die Ätherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit. Den Ätherrückstand behandelt man mit Ligroin, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisiert das so gereinigte Jononsemikarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um.

Weiter erhielt TIEMANN<sup>3</sup> das d-Kampfersemikarbazon  $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ , indem er 12 g Semikarbazonchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löste und damit die Auflösung von 15 g d-Kampfer in 20 ccm Eisessig vermischte. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von etwas Eisessig beseitigt. Beim Erkalten scheidet sich das Semikarbazon in weißen Nadeln aus, der Rest wird durch Wasser gefällt.

<sup>1</sup> B. 31. 1736. — <sup>2</sup> B. 28. 1754. — <sup>3</sup> B. 28. 2192.

MARCHLEWSKI<sup>1</sup> erhitzte Isatin in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Semikarbazids und essigsauren Natriums kurze Zeit zum Sieden. Die ursprünglich rotbraune Lösung wird bald hellgelb und nach dem Erkalten und Wasserzusatz scheidet sich das Semikarbazid in Nadeln ab, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Auf demselben Wege liefern Chlorisatin und Nitroisatin ihre Semikarbazidverbindungen.

### Semioxamazid.

Die Beobachtung, daß ein und derselbe Aldehyd bzw. ein und dasselbe Keton mehrere isomere Semikarbazone liefern können, hatten vor TIEBERN schon KERP und UNGER<sup>2</sup> gemacht. Zur Vermeidung dieses Übelstandes haben sie ein anderes Hydrazinderivat aufzufinden gesucht, welches diesen Übelstand womöglich nicht zeigt, und haben durch Einwirkung von Hydrazin

auf Oxamäthan eine Verbindung von der Konstitution 
$$\begin{array}{c} \text{CO—NH—NH}_2 \\ | \\ \text{CO—NH}_2 \end{array}$$
 dargestellt, welche sie Semioxamazid nennen. Wie man sieht, ist diese Substanz das gemischte Amidhydrazid der Oxalsäure, wie das Semikarbazid das gemischte Amidhydrazid der Kohlensäure ist.

Das Semioxamazid ist leicht folgender Art zu erhalten: Man bereitet sich zunächst eine wässerig alkoholische Hydrazinlösung, indem man auf 9 g Ätznatrium in 100 g Wasser 10 g feingepulvertes Hydrazinsulfat einträgt, und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volum Alkohol zufügt. Das Filtrat vom abgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamethan versetzt und solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamethan in Lösung gegangen ist. Dieser Punkt ist etwa in einer Stunde erreicht, worauf man erkalten läßt. Der sich abscheidende Krystallbrei wird hernach aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die Untersuchung der Einwirkung des Semioxamazids hat nun gezeigt, daß es nur mit Aldehyden zuverlässig reagiert, indem Ketone durchaus ungleichartig reagieren, so daß seine Verbindungen mit letzteren hier nicht in Betracht kommen.

Mit den Aldehyden aber reagiert das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semikarbazid. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind im Wasser unlöslich und werden bereitet, indem man zu der wässerigen Lösung des Hydrazids die Aldehyde in quimolekularen Mengen hinzufügt und umschüttelt. Da das Semioxamazid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so verwendet man zweckmäßig eine etwa 30° warme gesättigte Lösung. Benzaldehyd liefert so eine schwammige Masse, die nach dem Trocknen vorzüglich sublimiert, aber in fast allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Zimmtaldehyd liefert ebenfalls ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver von vorzüglichem Sublimationsvermögen. Die Verbindung mit dem Salicylaldehyd kann aus eissem Alkohol umkrystallisiert werden, ebenso die des Citrals.

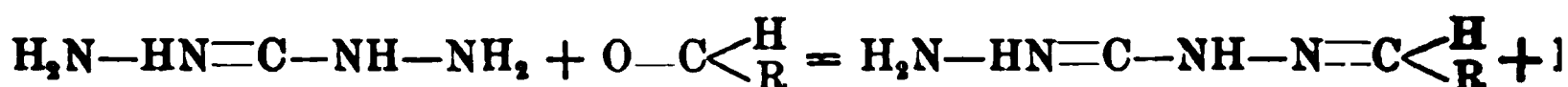
<sup>1</sup> B. 29. 1034. — <sup>2</sup> B. 30. 585.

### Amidoguanidinderivate.

Also auch Amidoguanidin  $\text{NH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{NH}_2$  ist ein für Alde  
 $\parallel$   
 $\text{NH}$

und Ketone geeignetes Reagenz, und von den Pikraten der Amidoguanidinderivate der Ketone hörten wir bereits. Nach THIELE<sup>1</sup> stellt man sie also noch besser als die Semikarbazone in krystallisiertem Zustande zu halten sind (siehe S. 250), so daß man salzsaures Amidoguanidin wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung bringt, das Keton und die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zufügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet. Man setzt Wasser und Natronlauge hinzu, extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird in heißem Wasser suspendiert, und mit einer verdünnten Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig-kristallinen Niederschlag abscheidet. Der Niederschlag wird endlich je nach Löslichkeit aus verdünntem oder konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Pikrate aus der Gruppe der Terpenketone krystallisieren in Nadeln oder Blättchen, welche in Alkohol sehr verschiedene Löslichkeit zeigen.

Da also Amidoguanidin mit Aldehyden nach der Gleichung



reagiert, liefs es WOLFF<sup>2</sup> auch auf Zucker, in denen eine Aldehydgruppe zunehmen war, einwirken. Das Amidoguanidin gelangte hierbei als Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat zur Verwendung. Am schönsten krystallisiert es nach der Gleichung



erhaltene Verbindung das Dextroseamidoguanidinchlorid.

Die Darstellung geschah in folgender Weise: 18 g Dextrose wurde in einer Schale auf dem Wasserbade mit 100 ccm 96 prozentigem Alkohol so viel Wasser übergossen, daß etwa die Hälfte in Lösung ging, dann durch Umrühren die entsprechende Menge, nämlich 11.05 g Amidoguanidinchlorid fein gepulvert hinzugegeben. Schnell löste sich alles auf, worauf sogleich das Wasserbad entfernt wurde. Der nach 24 Stunden abgeschiedene Krystallkuchen wurde mit 96 prozentigem Alkohol etwas gewaschen, und dann durch Umkrystallisieren aus ihm rein erhalten.

### Phenylhydrazin (Hydrazone).

#### (Bromphenylhydrazin. Parahydrazinodiphenyl.)

Das Phenylhydrazin ist von EMIL FISCHER im Jahre 1883 als Reagenz auf Aldehyde und Ketone eingeführt worden. Er selbst hat mit ihm im Laufe der Zeit die glänzendsten Erfolge erzielt, indem die Verbindungen, die es mit Zuckern, die doch entweder eine Aldehyd- oder eine Ketongruppe

<sup>1</sup> B. 27. 1919. — <sup>2</sup> B. 27. 971.

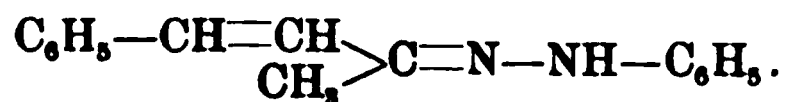


ten, eingeht, ihm als Brücke zu der für die organische Chemie so denkwürdigen Traubenzuckersynthese dienen.

In seiner<sup>1</sup> Mitteilung über die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins im gegebenen Falle äußert er sich folgendermaßen: „Je größer die Anzahl organischer Verbindungen wird, um so schwieriger ist es, mit den Eigenschaften der einzelnen so vertraut zu werden, daß man dieselben leicht oder erkennen kann. Um so wertvoller sind andererseits die Mittel, welche einen analytischen Nachweis einer größeren Anzahl von Körpern auf bequeme Weise ermöglichen. Ein derartiges Reagens ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von V. MEYER (1881) das Hydroxylamin für die große Klasse der Ketone und Aldehyde geworden.“

Für den gleichen Zweck hat FISCHER also kurz danach (1883) das Phenylhydrazin vorgeschlagen, und die Brauchbarkeit des Reagens alsbald selber untersucht und gefunden, daß dasselbe in vielen Fällen wegen der Leichtigkeit der Handhabung für die Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Ketone und Aldehyde dem Hydroxylamin vorzuziehen ist.

Die Vereinigung des Phenylhydrazins mit den Ketonen und Aldehyden erfolgt am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung. Er benutzte deshalb eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, welche mit einem Überschusse an essigsaurem Natrium versetzt ist. Bei den meisten Aldehyden und Ketonen, selbst wenn sie in Wasser schwer löslich sind, kann man in wässriger Lösung arbeiten. Man löst dazu das salzsaure Phenylhydrazin nebst dem anderthalbfachen Gewicht an krystallinischem Natriumacetat in 8—10 Tl. Wasser. Ein Teil Benzaldehyd in 2000 Tl. Wasser giebt mit der Lösung sofort einen weißen Niederschlag, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Schüttelt man Benzilydenacetone mit einem Überschusse der Phenylhydrazinlösung in gelinder Wärme, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in Benzilydenacetonephenylhydrazon



In einer Lösung von 1 Tl. Brenztraubensäure  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  in 1000 Tl. Wasser erhält man sogleich einen Niederschlag von Brenztraubensäurephenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , der aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden kann.

Weiter giebt er an, daß, wenn man 1 Tl. reine Dextrose mit 2 Tl. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Tl. essigsaurem Natrium und 20 Tl. Wasser auf einem Wasserbade erhitzt, nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen weißen Nadeln beginnt, deren Menge rasch zunimmt. Nach anderthalbstündigem Erhitzen betrug die Menge des Niederschlags 85—90% der angewandten Dextrose. Das gleiche Produkt erhält man aus dem Traubenzucker des Handels oder dem Invertzucker. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, von siedendem Alkohol wird sie dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Die Analyse ergibt, daß die Bildung der Substanz nach der empirischen Gleichung

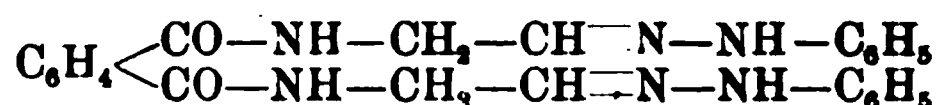


<sup>1</sup> B. 17. 572.



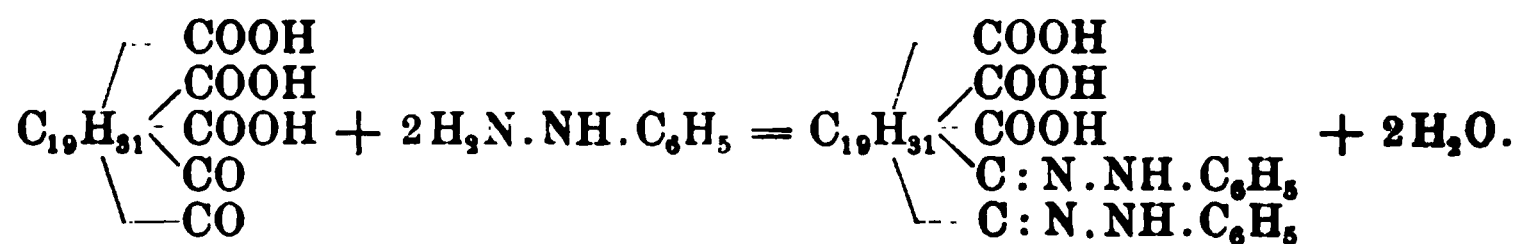
erfolgt. Über den Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann ich nicht Bestimmtes angeben, sagt FISCHER an dieser Stelle,<sup>1</sup> von der aus die Synthese des Traubenzuckers ihren Ursprung nahm. Die Art und Weise der Einwirkung des zweiten Moleküls Phenylhydrazin auf den Zucker ist auch eine höchst komplizierte, die nicht in diesen Abschnitt gehört. Wir haben es hier ja immer nur mit nahestehenden, leicht wieder in ihre Komponenten spaltbaren Verbindungen zu thun.

ALEXANDER<sup>2</sup> führte, als die Analyse des Terephthalyldiaminoaldehyds keine recht stimmenden Zahlen gab, ihn ins Hydrazon



über, indem er seine verdünnte salzsaure Lösung mit überschüssigem Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin versetzte, worauf es in gelben Flocken ausfiel, die er aus Alkohol umkrystallisierte. Diese Krystalle gaben nun bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

Ebenso erfolgreich kann man auch manchesmal in Gegenwart von freiem Eisessig arbeiten. So stellte MYLIUS<sup>3</sup> das Phenylhydrazinderivat der Bilinsäure auf dem Wege dar, daß er die beiden Komponenten in Eisessiglösung einige Minuten lang erwärmte. Sehr bald scheiden sich Krystalle aus, die sich durch die Analyse als das Diphenylhydrazon der Säure erwiesen.



Man kann aber auch freies Phenylhydrazin direkt auf den Aldehyd oder das Keton wirken lassen. So erhielt KOLB<sup>4</sup> das Hydrazon des Phenylacetons durch zweistündiges Kochen von 13.4 g Phenylacetone, 10.8 g Phenylhydrazin und 40 g Alkohol als eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz, die aus Eisessig in Blättchen krystallisiert, beim Trocknen aber Zersetzung erleidet.

Ja auch Lösungsmittel sind nicht immer nötig, denn als BAEYER<sup>5</sup> Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin vermischte, erstarrte die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Krystallkuchen. Dadurch unterscheidet sich nun, um derartiges nebenbei hier als Beispiel anzuführen, das Carvol durchaus vom Eucarvol. Denn bringt man dieses mit Phenylhydrazin zusammen, so scheiden sich erst nach einigen Tagen Wassertropfen ab, nach einer Woche ist wohl die Flüssigkeit dickflüssig geworden, setzt aber auch jetzt keine Krystalle ab. Hier sehen wir so recht, wie die Phenylhydrazone ein leichtes Unterscheiden einander sehr ähnlicher Verbindungen gestatten.

CIAMICIAN und SILBER<sup>6</sup> erhitzen Protocotin, welches sich mit Hydroxylamin nicht zu verbinden scheint, zum Nachweise der in ihm vorhandenen Ketongruppe ebenfalls direkt mit Phenylhydrazin, nachdem sich die Bindung in essigsaurer Lösung nur schwer vollziehen wollte. Sie erhitzen die Komponenten im Metallbade, wo die geschmolzene Masse unter Wasserabgabe

<sup>1</sup> B. 17. 580. — <sup>2</sup> B. 27. 3104. — <sup>3</sup> B. 20. 1985. — <sup>4</sup> Ann. 291. 285.

<sup>5</sup> B. 27. 813. — <sup>6</sup> B. 24. 2985.

farblos wird. Sie wurde sodann in Essigsäure gelöst, und beim Einengen dieser Lösung in Wasser fiel das Hydrazon aus, das aus Alkohol kristallisiert wurde.

### Bromphenylhydrazin.

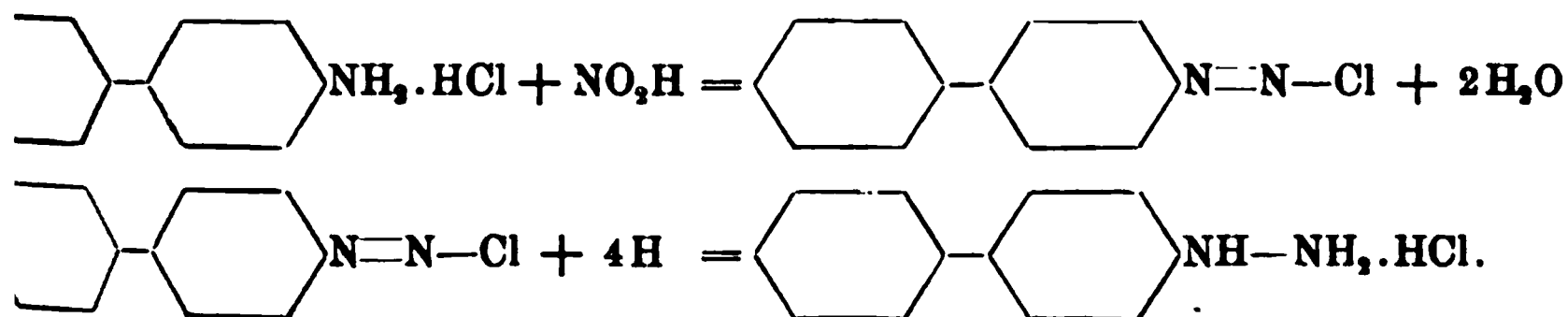
Die Verwendung von p-Bromphenylhydrazin mag in manchen Fällen der Phenylhydrazins vorzuziehen sein.

Jonon-p-Bromphenylhydrazon  $C_{13}H_{20} \overset{(1)}{=} N - \overset{(4)}{NH} - C_6H_4.Br$  scheidet sich nach wenigen Minuten als krystallinischer weißer bzw. hellgelber Niederschlag ab, wenn man nach TIEMANN und KRÜGER<sup>1</sup> zu einer kalt bereiteten Lösung von p-Bromphenylhydrazin in so viel Eisessig, daß bei dem Verdünnen der Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser p-Bromphenylhydrazin nicht mehr auskrystallisiert, bei Zimmertemperatur Jonon bzw. mit Eisessig gemischte Jononlösung fügt. Die Anwesenheit überschüssigen p-Bromphenylhydrazins begünstigt die schnelle Bildung des Hydrazons. Wenn eine Lösung stark verdünnter bzw. verunreinigter Jononlösungen nach 10 bis 15 Minuten die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags nicht hervorruft, man denselben durch tropfenweisen Zusatz von Wasser hervor.

Ferner erhält man nach TIEMANN<sup>2</sup> d-Kampfer-p-Bromphenylhydrazon  $C_{16}H_{22} \overset{(1)}{=} N - \overset{(4)}{NH} - C_6H_4.Br$ , wenn man die Auflösung molekularer Mengen Kampfer und p-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure 24 Stunden selbst überläßt. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Äther, entfernt die ätherische Lösung mittels Soda, und behandelt das beim Entfernen des Äthers zurückbleibende Öl mit wenig Wasser und Wasserdampf. Dabei geht das unangegriffen gebliebene Bromphenylhydrazin in Lösung, während der nicht umgewandelte Kampfer überdestilliert. Das p-Bromphenylhydrazon des Kampfers erstarrt hernach beim Erkalten, und wird aus Alkohol kristallisiert.

### p-Hydrazinodiphenyl.

FISCHER<sup>3</sup> hat auch p-Hydrazinodiphenyl  $C_{12}H_9 - NH - NH_2$  durch LER als Ersatzmittel für das Phenylhydrazin untersuchen lassen. Man kommt zu ihm, indem man 10 g salzsaures p-Amidodiphenyl in 80 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) suspendiert und in auf 0° abgekühlte Gemisch allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung giebt. Die hierbei entstehende klare hellgelbe Lösung wird langsam in eine gekühlte Mischung von 40 g käuflichem Zinnchlorür und 40 g rauchender Salzsäure eingegossen.



<sup>1</sup> B. 28. 1756. — <sup>2</sup> B. 28. 2191. — <sup>3</sup> B. 27. 3106.

Das alsbald krystallinisch ausfallende Hydrochlorat des Hydrazins wird nach einer Stunde filtriert, mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie bleibt beim Verdampfen als hellgelbe Krystallmasse zurück. Ausbeute etwa 70% der Theorie. Dieselbe wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose glänzende Blättchen, welche bei  $135-136^{\circ}$  schmelzen.

Löst man die Base in Essigsäureanhydrid, so entsteht sofort Acetylhydrazinodiphenyl  $C_{12}H_9.NH.NH.C_2H_3O$ . Mit Aceton erhält man dieselbe oder in eisessigsaurer Lösung das aus Alkohol leicht krystallisierende Acetylhydrazinodiphenyl  $C_{12}H_9.NH.N:C(CH_3)_2$ . Benzaldehyd liefert Benzylhydrazinodiphenyl  $C_{12}H_9.NH.N:CH.C_6H_5$ . Auch mit Zuckern erhält man schwerlösliche Verbindungen, die aber nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigen, und so für ihre Erkennung und Isolierung nicht brauchbar sind.

### Nahestehende Derivate von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit Pikrinsäure u. s. w.

Wir haben im vorangehenden Methoden kennen gelernt, die sich hauptsächlich auf die Überführung von Alkoholen (im weitesten Sinne), Aldehyden, Ketonen, Amiden u. s. w. in nahestehende gut krystallisierende Derivate beziehen.

Zu ähnlichen, also Reinigungs- und Identifizierungszwecken können auch die gut krystallisierenden Verbindungen, welche manche aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie Phenole mit Pikrinsäure, Dinitrochlorbenzol, Trinitrochlorbenzol und ähnlichen Nitroverbindungen eingehen, dienen.

#### Pikrinsäure.

KÜSTER<sup>1</sup> hat im Jahre 1894 gezeigt, wie die lange bekannten Verbindungen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Pikrinsäure, ja auch zwischen Phenolen und ihr, geradezu quantitativ entstehen, wenn man folgender Art verfährt. Digeriert man Naphtalin, Acenaphten, Chrysen,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol oder dergleichen mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten Pikrinsäurelösung, deren Gehalt man durch Titration festgestellt hat, auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz, und an ihrer Stelle scheidet sich die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab, entweder sofort oder zuerst beim Abkühlen, aber fast immer so gut wie quantitativ. Um Verdunstung der Lösung auf dem Wasserbade zu verhindern, arbeitet man, wie es im Abschnitt „Bäder“ (S. 19) angegeben ist. Durch Titration eines aliquoten Teils des Filtrats bestimmt man sodann die Menge der verbrauchten Pikrinsäure. Sie ist früher<sup>2</sup> mit  $\frac{1}{10}$  normal Barythydrat und Phenolphthalein Indikator titriert worden. KÜSTER hat aber gefunden, daß der Farbumschlag von bräunlichgelb in Grün, wenn man Lakmoïd als Indikator wendet, noch viel augenfälliger ist.

Erhitzt man Naphtalin in der angegebenen Weise mit Pikrinsäurelösung so schmilzt es, und bald beginnen sich sowohl in der wässerigen Flüssigkeit

<sup>1</sup> B. 27. 1101. — <sup>2</sup> Ch.-Z. 1888. R. 210.

Die auch besonders in den Tropfen der geschmolzenen Substanz die intensiv gelben Nadeln der molekularen Pikrinsäureverbindung abzuscheiden. Nach einigen Stunden ist das Naphtalin gänzlich verschwunden. Mit Acetanaphthen, das man nicht in zu groben Krystallen anwenden darf, weil es bei  $00^{\circ}$  noch nicht schmilzt, erhält man die Verbindung auf gleiche Weise. Anthracen liefert sie aber selbst bei tagelangem Erhitzen nicht. Die Verbindung mit dem  $\alpha$ -Naphtol erfolgt sehr rasch, sie scheidet sich jedoch erst beim Erkalten in Nadeln aus, die mit dem  $\beta$ -Naphtol ist noch wasserlöslicher.

Auch GOEDICKE<sup>1</sup> hat gefunden, daß Phenole und Ketone, und zwar auch in ihren halogensubstituierten Abkömmlingen zum weitaus größten Teil mit Pikrinsäure meist gut krystallisierte Derivate geben, wenn man sie in wenig 10prozentigem Alkohol löst und mit einer heißgesättigten Lösung von Pikrinsäure in gleich starkem Alkohol vermischt. Er stellte solche Verbindungen aus gewöhnlichen Phenol, Kresol, Guajacol, Dimethylpyrogallol, Acetophenon u. s. w. her. Pyrogallol und Phloroglucin gaben solche Verbindungen aber nicht.

### Styphninsäure.

Wie mit Pikrinsäure verbinden sich die Kohlenwasserstoffe auch mit Styphninsäure Trinitrobioxybenzol. So beschreiben NÖLTING und SALIS<sup>2</sup> die Verbindung mit dem Naphtalin  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_3(NO_2)_3(OH)_2$  als aus Aceton in gelben Nadeln krystallisierend.

So wie die Pikrinsäure und Styphninsäure, die man von den Kohlenwasserstoffen durch Zugabe von Ammoniak wieder trennt, verbinden sich auch weiter auch Dinitrobenzol, Trinitrobenzol u. s. w. mit ihnen. So erhielt LEPP<sup>3</sup> durch Vermischen von Naphtalin und Dinitrobenzol in Benzollösung das m-Dinitrobenzolnaphtalin  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ , das sich aber in alkoholischer Lösung nicht bildet.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt die Darstellung folgender Verbindungen:

Acetanilid S. 232. 233.

Acetylhydrazinodiphenyl  
S. 258.

Acetoxim S. 249.

Acetylamoessigsäure  
S. 238.

Acetylanthranilsäure S. 233.

Acetyläpfelsäureanilid  
S. 234.

Acetyldextroseamido-  
guanidin S. 231.

Acetyldimethylamidobenzo-  
säure S. 231.

Acetylleugenol S. 223.

Acetylhydrazinodiphenyl  
S. 258.

Acetylidigoweiß S. 228.

Acetylisatin S. 229.

Acetylnaphtol S. 225.

Acetylnitranilid S. 233.

Acetylresorcin S. 230. 233.

Acetylsulfanilsaures Natri-  
um S. 232.

Acetyltoluid S. 232.

Acetylzucker S. 231.

Amidoguanidinderivate der  
Ketone S. 254.

Amidoguanidinchloride der  
Zucker S. 254.

Benzoësäureäthylester  
S. 235.

Benzoësäurephenylester  
S. 226.

Benzolsulfonamide S. 240.

Benzolsulfonamidopropion-  
säure S. 241.

Benzolsulfonamidokapron-  
säure S. 241.

Benzolsulfonpiperidin  
S. 241.

Benzoylacetessigester S. 236.

Benzoylamidoessigester  
S. 239.

Benzoylamidovaleriansäure  
S. 237.

Benzoylanilid (Benzanilid)  
S. 226.

Benzoylbenzidin S. 238.

Benzoylcyanid (aus Blau-  
säure) S. 226.

<sup>1</sup> B. 26. 3042. — <sup>2</sup> B. 15. 1563. — <sup>3</sup> Ann. 215. 379.

*Benzoyldekahydrochinolin* S. 237.  
*Benzoyleugenol* S. 225.  
*Benzoyllupeol* S. 239.  
*Benzoylmorpholin* S. 236.  
*Benzoylnaphtol* S. 225.  
*Benzoylnicotin* S. 237.  
*Benzoyloxyanthrachinolin* S. 237.  
*Benzoylphloroglucinmethylester* S. 237.  
*Benzoylpiperidin* S. 235.  
*Benzoylpyridinchlorid* S. 222. 224.  
*Benzoylpyrogallol* S. 225.  
*Benzoylzucker* (aus Harn) S. 235.  
*Benzylidenaceton* S. 221. 255.  
*Benzylidenamidoantipyrin* S. 246.  
*Benzylidenamidophenol* S. 247.  
*Benzylidenhydrazinodiphenyl* S. 258.  
*Benzylidenmethylanilin* S. 246.  
*Bromacetyläthoxycymidin* S. 234.  
*Bromphenylhydrazon* des Jonons S. 257.  
*Bromphenylhydrazon* des Kampfers S. 257.  
  
*Diacetylanilid* S. 243.  
*Diacetylromanilid* S. 243.  
*Diacetyldioxyhydrobenzoesäure* S. 234.  
*Diacetylhydrochinon* S. 229.  
*Diacetylrigenin* S. 229.  
*Diacetylphenetidid* S. 244.  
*Diacetylsaffranin* S. 228.  
*Diacetyltartranilid* S. 230.  
*Diacetyltoluid* S. 243.  
*Diacetyltribromanilid* S. 243.  
*Diacetylresorcin* S. 233.  
*Dibenzalsorbit* S. 245.  
*Dibenzalerythrit* S. 245.  
*Dibenzoylacetessigester* S. 236.  
*Dibenzoylacetone* S. 227.  
*Dibenzoylacetylmethan* S. 236.  
*Dibenzoylanilid* S. 243.  
*Dibenzoylbenzidin* S. 238.  
*Dibenzoyldiacetylacetone* S. 227.  
*Dibenzoylglykogen* S. 235.  
*Dibenzoylmannit* S. 225.

*Dibenzoylphenylphenylenguanidin* S. 239.  
*Dibenzoylpyrogallol* S. 225.  
*Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin* S. 239.  
*Diormyldiamidophenazin* S. 241.  
*Dinitrobenzolnaphtalin* S. 259.  
*Dinitrodibenzylidenrosanilin* S. 247.  
*Dinitrochlorbenzol* S. 218. 248.  
*Dioxim des Naphtazarins* S. 249.  
  
*Formylamidophenoläthyläther* S. 241.  
*Formyleugenol* S. 225.  
  
*Hexabenzoylmannit* S. 235.  
*Hydrazon d. Benzaldehyds* S. 255.  
*Hydrazon d. Benzylidenacetons* S. 255.  
*Hydrazon d. Biliansäure* S. 256.  
*Hydrazon d. Brenztraubensäure* S. 255.  
*Hydrazon d. Carons* S. 250.  
*Hydrazon d. Phenylacetons* S. 256.  
*Hydrazon d. Phtalyldiaminoaldehyds* S. 256.  
*Hydrazon d. Protocotoins* S. 256.  
*Hydrazon d. Zuckerarten* S. 255.  
  
*Laktylamidophenol* S. 242.  
*Laktylmethylanilid* S. 241.  
*Laktylphenetidid* S. 242.  
  
*Methylbenzhydroximsäuredinitrophenylester* S. 248.  
  
*Natriumbenzoylacetone* S. 236.  
*Nitrobenzoyltrichloräthylester* S. 238.  
  
*Osazon der Zuckerarten* S. 255.  
*Oxim des Acetessigesters* S. 249.  
*Oxim des Acetons* S. 249.  
*Oxim des Phenylacetons* S. 249.  
  
*Pentabenzoyldextrose* S. 235.  
*Pentabenzoylmannit* S. 235.

*Pikrinsäureverbindungen* S. 2.  
*Acetophenons* S. 2.  
*Pikrinsäureverbindungen* S. 258.  
*Chrysens* S. 258.  
*Pikrinsäureverbindungen* S. 259.  
*Guajakols* S. 259.  
*Pikrinsäureverbindungen* S. 251.  
*Naphtalins* S. 251.  
*Pikrinsäureverbindungen* S. 259.  
*Naphtols* S. 259.  
*Pikrinsäureverbindungen* S. 259.  
*Phenols* S. 259.  
*Propionylnaphtol* S.  
  
*Säurecyanide durch*  
*ren v. Blausäure*  
*Semikarbaxid des*  
*S. 252.*  
*Semikarbaxid des*  
*S. 253.*  
*Semikarbaxid des*  
*S. 252.*  
*Semikarbaxid des Ka*  
*S. 252.*  
*Semikarbaxid des Ke*  
*methylen* S. 251.  
*Semikarbaxid des*  
*jonons* S. 252.  
*Semioxamaxid des*  
*aldehyds* S. 253.  
*Semioxamaxid des*  
*S. 253.*  
*Semioxamaxid des*  
*aldehyds* S. 253.  
*Semioxamaxid des*  
*aldehyds* S. 253.  
*Styphninsäureverbindungen*  
*Naphtalins* S. 251.  
  
*Tetracetylpyrogallol*  
*S. 228.*  
*Tetracetyltartranilid*  
*Tetrabenzoylerythrit*  
*Tetrabenzoyltrauben*  
*S. 235.*  
*Triacetylchinasäure*  
*Triacetylchinid* S. 2.  
*Triacetyloxyhydrochinon*  
*S. 229.*  
*Triacetylpyrogallol*  
*Triacetyltartranilid*  
*Trialdoxim der D*  
*cholsäure* S. 250.  
*Tribenzalmannit* S.  
*Tribenzoylglycerin*  
*224. 235.*  
*Tribenzoylpyrogallol*  
  
*Valerylnaphtol* S. 2.  
*Vanillinphenetidid*

## Alkali-Schmelzen.

Apparate zur Ausführung von Schmelzen.  
 Allgemeines über den Verlauf des Schmelzprozesses.  
 Oxydations- und Reduktionswirkungen in der Schmelze.  
 Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis.  
 Alkali- und Ätznatronwirkungen.  
 Partielles Verschmelzen.  
 Verschmelzen von Amidosäuren.  
 Verschmelzen von Nitroverbindungen.  
 Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen.  
 Wirkung der Fäulnis.)

Das Verschmelzen von Substanzen mit Alkali ist eine häufig schon in älteren Zeiten mit organischen Substanzen, z. B. Harzen, vorgenommene Operation, die aus ihnen bestimmte wohlcharakterisierte Spaltungsprodukte zu gewinnen gestattet. Zum Beispiel erhielten HLASIWETZ und HABERMANN<sup>1</sup> aus dem Gentisin Gentisinsäure, Phloroglucin und Essigsäure nach der Gleichung



Alkalischmelzen würden aber niemals zu ihrer gegenwärtigen Bedeutung gekommen sein, wenn sie auf derartige Fälle beschränkt geblieben wären. Als zuerst ihren Wert offenbarte, war die mit ihrer Hilfe gebotene Möglichkeit, in der aromatischen Reihe für Wasserstoffatome, die direkt am Ring sitzen, die Hydroxylgruppe einzuführen.

Man ersetzt dazu bekanntlich zuerst das betreffende Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe und verschmilzt die so erhaltene Sulfosäure bzw. ihr Natriumsalz mit Kalihydrat. Im einfachsten Falle, bei der Überführung des Benzols in Phenol, verläuft die Reaktion nach der Gleichung



Die Sulfogruppe wird also als schwefligsaures Kalium wieder abgespalten. Soviel Zeit bis zur Entdeckung einer so wichtigen und heute so einfach erscheinenden Reaktion vergehen konnte, ersehen wir daraus, daß MITSCHERLIN die Benzolsulfosäure im Jahre 1834 bereits darstellte, daß dieser ihr Ubergang in Phenol aber erst 1867 aufgefunden wurde. WÜRTZ und DUSART<sup>2</sup> beobachteten ihn damals und zwar fast gleichzeitig mit KEKULÉ,<sup>3</sup> welcher später in ihm sehr bald eine so gut wie quantitativ verlaufende Reaktion als allgemeinstem Werte erkannte.

In der aliphatischen Reihe kann man bekanntlich Halogenatome einfach mittelst feuchten Silberoxyds oder auf einigen sonstigen Wegen, wie auf dem Umwege über essigsaures Silbers, durch Hydroxyl ersetzen. Diesen Ubergang giebt es in der aromatischen Reihe nur in Ausnahmefällen. Für gewöhnlich sind direkt am Ring sitzende Halogenatome so festgebunden, daß sie sich nicht mit den für die Überführung in der aliphatischen Reihe brauchbaren

<sup>1</sup> J. B. 1874. 901. — <sup>2</sup> Cr. 64. 749. — <sup>3</sup> Z. Ch. 1867. 300.



Reagentien überhaupt nicht umsetzen. Chlorbenzol ist also durch sein Silbersalz u. s. w. unangreifbar. Die Ausnahmefälle sind die, wo Natriumgruppen die Beweglichkeit der Halogenatome am Ringe beeinflussen. Namentlich Nitrogruppen haben in der Beziehung einen grossen Einfluss. Wir doch im vorangehenden Abschnitt, S. 247, wie Dinitrochlorbenzol schwerer sein Chlor austauscht, als wir es vom Chloräthyl z. B. gewöhnlich.

Später hat sich dann gezeigt, dass Alkalischmelzen auch noch zu anderen Zwecken als dieser Einführung von Hydroxyl verwendbar sind zu merkwürdigen Synthesen herangezogen werden können. Die markanteste von ihnen ist gegenwärtig wohl die Synthese des Indigos auf diesem Wege.

### Schmelzapparate.

Früher wurden Alkalischmelzen fast nur in Silbertiegeln über Flamme ausgeführt. Weit besser arbeitet man aber nach LIEBERMANN in Nickelschalen, denn diese sind, wie er gefunden hat, ganz besonders geeignet. Behufs Erhitzung sind sie federnd in den aufgebogenen Boden eines kupfernen Bades eingesetzt. Ein Rohrstutzen im Deckel dient zum Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen wie Naphtalin, Anthracen, Anthrachinon und anderen beschickt und die Schmelze hierdurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden. Anthrachinonsulfosäure verschmolz sich mit Kali leicht bei der Temperatur des siedenden Naphtalins. Anthracensulfosäure verschmolz in den Dämpfen dieses Kohlenwasserstoffs, wohl aber sehr gut im Anthracen. Siedendes Anthrachinon wird man nur in extremen Fällen als Wärmequelle zu benutzen genötigt sein.

Sind die zu verschmelzenden Körper wasserlöslich, so verfährt man so, dass man sie in möglichst wenig davon löst und das Kali und ein wenig

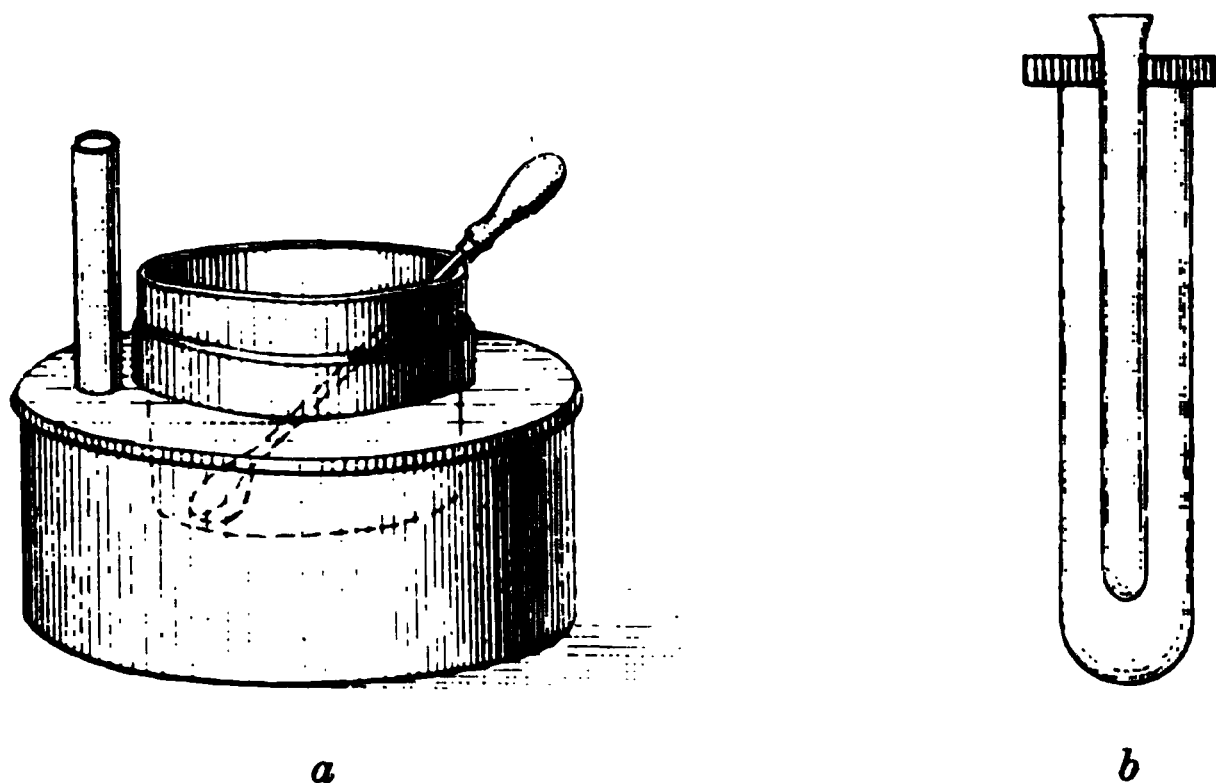


Fig. 107. Apparate für Kalischmelzen: *a* aus Metall, *b* aus Glas.

noch etwas Wasser zugiebt, bis sich das Ganze ordentlich vermischt hat. Man verwendet an Alkali bis zum 15fachen des Gewichts der zu verschmelzenden Substanz.

<sup>1</sup> B. 21. 2528.



Verfasser bedient sich für gewöhnlich eines gläsernen Apparats.

Ein größeres Reagensglas von ca. 3,3 cm Durchmesser und 30 cm Länge wird mittels eines flachen, auf den Rand aufgelegten Korkes in einen weiteren Glasmantel aus Jenenser Glas von der gleichen Form, aber 4.5 cm Durchmesser und 35 cm Länge, hineingehängt. In dem äußeren Mantel werden Körper von bekanntem Siedepunkt erhitzt, womit die Temperatur der Schmelze festgestellt ist. Selbst bei  $250^{\circ}$  wird das innere Glas vom verflüssigten Alkali durchaus nicht angegriffen, und da man im Apparate ca. 100 g auf einmal verarbeiten, die Vorgänge im Innern genau beobachten, auch die entweichenden Gase auffangen kann, ist das Verfahren handlicher, als das Arbeiten in kleinen Silber- oder Nickelgefäßen, solange es sich nicht um die Bewältigung sehr größerer Substanzmengen in einer Charge handelt. Der äußere Mantel aus Jenenser Glas ist sehr lange haltbar. Der Nachteil des Apparats besteht darin, daß man in ihm nicht so kräftig wie im Metallapparat rühren kann, und Rühren ist für Alkalischmelzen stets vorteilhaft.

### Allgemeines über den Verlauf des Prozesses.

Wir wollen in den folgenden Unterabteilungen zuerst den theoretischen Verlauf des Schmelzprozesses ausführlicher verfolgen. Er ist manchmal recht kompliziert, indem neben einer oxydierenden Wirkung, die eintreten kann, aber nicht eintreten muß, zugleich eine Wasserstoffentwicklung hergeht, deren Vermeidung durch Oxydationsmittel möglich, aber hinwiederum bei sehr widerstandsfähigen Körpern nicht nötig ist.

Widerstandsfähig genug gegenüber diesem Wasserstoff in statu nascendi, der hier bei hoher Temperatur zur Geltung kommt, sind jedoch eigentlich im allgemeinen nur die direkten Abkömmlinge des Benzols. Der Benzolring ist ja auch nach allen anderen Methoden außerordentlich viel schwerer oxydierbar, als der Doppelring des Naphtalins, der Dreiring des Anthracens u. s. w. Die leichtere Hydrierbarkeit macht sich bei letzteren hier wie auch in sonstigen Fällen um so mehr geltend, je stärker sie substituiert sind.

Will man die oxydierende Wirkung der Schmelze möglichst hintanhalten, so thut man gut, ihr Eisenfeile, vielleicht auch Zinkstaub zuzusetzen.

Daran wollen wir Mitteilungen über die verschiedene Wirkungsweise von mehr oder weniger konzentriertem sowie überhaupt von Ätzkali und Ätznatron schließen. Dem Verfasser will es gut scheinen, im allgemeinen im Laboratorium lieber Ätzkali zu verwenden, während die Technik das billigere Ätznatron vorziehen muß. Ein Zusatz von Kalk als Lockerungsmittel für die Schmelzen ist auch manchesmal ins Auge zu fassen.

Die passendste Schmelztemperatur wird für jeden Spezialfall besonders festgestellt werden müssen, wenn auch analoge Fälle Anhaltspunkte geben.

Von besonderem Werte ist die Möglichkeit des partiellen Verschmelzens von Sulfogruppen, also der Ersatz der einen oder zweier durch Hydroxyl, während die andere bzw. die dritte unangegriffen bleibt. Dabei kommt auch hier wieder sehr das Verhalten von der Sulfogruppe benachbarten Gruppen, namentlich Amidogruppen und von benachbarten Halogenen

Betracht. Werden wir doch sehen, daß in Amidosulfosäuren unter bestimmten Bedingungen sogar Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden,

während Sulfogruppen unangegriffen bleiben, und daß sich dem ganz entsprechend die Chlornaphtalinsulfosäure verhält.

Stets wird, das sei wiederholt, die Ausbeute der Schmelze durch gutes Rühren und die dadurch erzielte völlige mechanische Durchdringung der Substanzen während des Schmelzprozesses auf das günstigste beeinflusst.

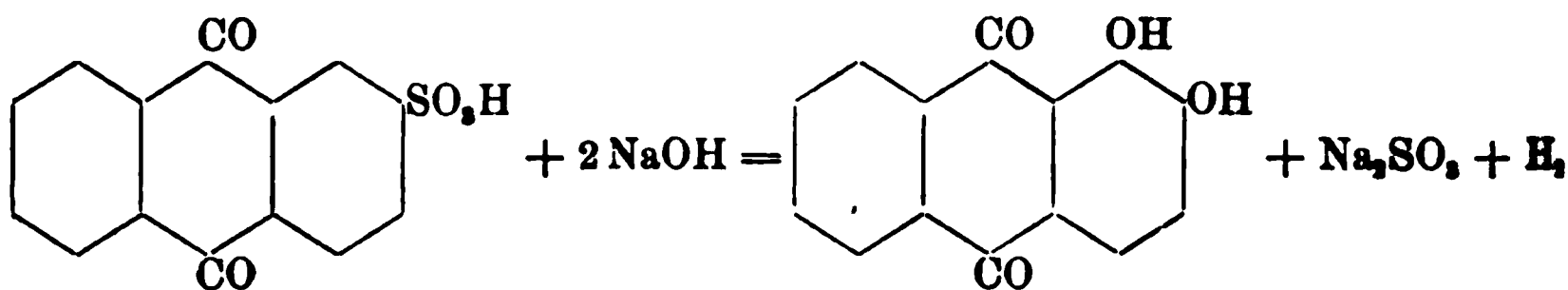
### Oxydations- und Reduktionswirkung in der Schmelze.

In der Alkalischmelze läuft also neben den anderen Vorgängen, wenn die Temperatur genügend hoch wird, stets eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung her, die ihren Ursprung in der Zerlegung von Wasser in  $H_2$  und  $O$  hat. Schon VARRENTRAPP<sup>1</sup> fand, daß Ölsäure nach folgender Gleichung in der Kalischmelze Palmitinsäure und Essigsäure liefert



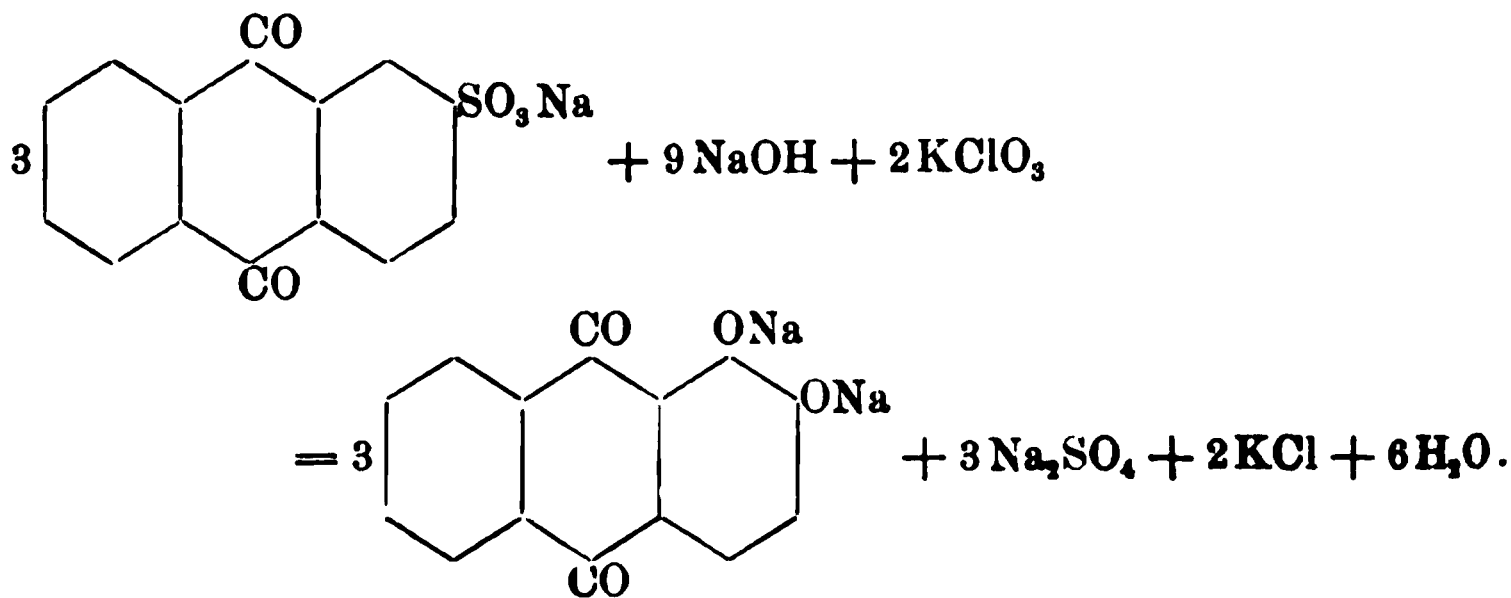
Dieses Verfahren ist sogar eine Zeit lang technisch verwertet worden, um aus der flüssigen Ölsäure die zur Kerzenfabrikation brauchbare Palmitinsäure zu gewinnen.

Ein weiteres und sehr bekannt gewordenes Beispiel der Oxydationswirkung der Schmelze ist das Entstehen von Bioxyanthrachinon  $C_{14}H_6O_2 < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ , das jedoch das Alizarin, aus Antrachinonmonosulfosäure  $C_{14}H_7O_2-SO_3H$  auf diesem Wege. Der Verlauf der Reaktion ist also hier



ein solcher, daß gleichzeitig mit der Oxydationswirkung der Schmelze in ihr Wasserstoff disponibel wird. Dieser wird nun in statu nascendi den Dreiring angreifen, und einen Teil des entstandenen Bioxyanthrachinons in Hydroderivate oder wohl auch wieder in Antrachinon überführen.

Es war daher von einschneidender Bedeutung für diese Industrie, als KOCH in einer rheinischen Farbenfabrik fand, daß der Zusatz oxydierender Agentien zur Schmelze diese Reduktionswirkung zu beseitigen vermag. Das beste derartige Mittel ist das Kaliumchlorat. Die Ausbeute an Alizarin aus der Anthrachinonmonosulfosäure steigert sich dadurch bis fast zur theoretischen



<sup>1</sup> Ann. 85. 196.

auer der Schmelze beträgt in der Technik, wo sie bei 160—170° nach e von etwas Wasser unter Rühren ausgeführt wird, 2½—3 Tage. Sind die in der Schmelze vorhandenen Stoffe durch diesen Wasserstoff zu nascendi so gut wie unangreifbar, so werden, wie leicht verständlich unter passenden Bedingungen auch ohne Zusatz oxydierender Mittel vor- ne Ausbeuten erhalten. So fand DEGENER,<sup>1</sup> daß, wenn man benzol- ures Kalium C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>K mit 6KOH eine Stunde auf 252° erhitzt, die ute an Phenol 96% der Theorie erreicht.

schmilzt man aber Phenol als solches statt mit Kalihydrat mit Na- drat bei hoher Temperatur, so vermag es der Oxydationswirkung,

also in Gegenwart von Kaliumhydroxyd, wie die Ausbeute des DE- schen Verfahrens beweist, bei diesem Prozess während seines Verlaufes m Schlusse durchaus widersteht, nicht Stand zu halten. Schmilzt man h nach BARTH und SCHREDER<sup>2</sup> Phenol mit der sechsfachen Menge mhydroxyds, so bemerkt man, daß das gebildete Phenolnatrium lange uch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schicht auf dem ge- lzenen Alkali schwimmt. Nach und nach beginnt ein leichtes Schäumen ch entwickelndem Wasserstoffgas, welches bald stärker wird und unter färbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. em dieses Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum ein- en beginnt, entfernt man das Feuer. Die erkaltete Schmelze trägt man dünnte Schwefelsäure ein und trennt die sich ausscheidenden Massen Filtration. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem

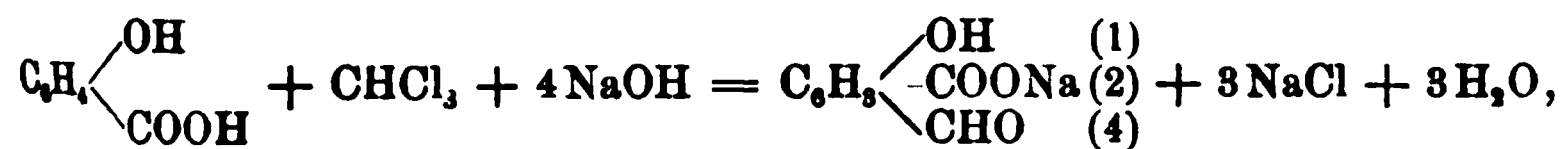
20% des angewendeten Phenols C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—OH an Trioxybenzol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COONa} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  (Hauptsache nach Phloroglucin) erhalten. Der Erfolg dieser Schmelze also die starke Oxydationswirkung.

gelegentlich werden auch statt der Natrium- oder Kaliumsalze Calcium- mit Alkali verschmolzen. So löste WEBER<sup>3</sup> das Calciumsalz einer htalindisulfosäure in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst

Wasser, versetzte mit der 2½fachen Menge an Ätznatron, erhitzte bad und steigerte die Temperatur auf 290—300° unter häufigem Rühren. e er während der Zeit Wasserstoffgas durch den Kolben, so blieb die : ganz weiß und lieferte ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Auch Bleisalze lassen sich mit Kalihydrat erfolgreich verschmelzen.

Im Abschnitt „Lösungsmittel“ im ersten Teile des Buches (S. 135) haben lie TIEMANN-REIMERSche Aldehydsynthese aus Phenol, Chloroform und onlange ausführlich kennen gelernt. Nimmt man in ihr an Stelle des ols eine Phenolkarbonsäure, z. B. Salicylsäure, so erhält man sogleich Aldehydsäure

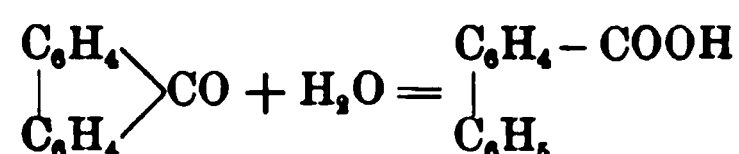


bei auch hier der Aldehydrest CHO entweder in die p- oder o-Stellung m Phenolhydroxyl tritt. Die Oxydation dieses Aldehydrestes nun zur

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 20. 300. — <sup>2</sup> B. 12. 418. — <sup>3</sup> B. 14. 2206.

Karboxylgruppe, und damit die Überführung der Aldehydosalicylsäure in Ortho-isophthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{COOH} & (2) \\ \text{COOH} & (4) \end{matrix}$  erfolgt nach TIEMANN und REIMER<sup>1</sup> am besten und nahezu quantitativ auf dem Wege des Verschmelzens mit Alkali. Sie verwendeten auf 1 Teil der Orthoaldehydosalicylsäure 10—15 Teile Kaliumhydrat, denen eine kleine Menge Wasser zugefügt wurde. Das Schmelzen wird nach dem Eintragen der zu oxydierenden aldehydartigen Verbindung höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten lösen sie die Schmelzen in Wasser, geben Salzsäure zu, der größte Teil der Dikarbonsäure fällt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther. Auch hier zeigt wieder die vorzügliche Ausbeute, daß der einfache Benzolkern trotz der stärkeren Substituierung für hydrierende Wirkungen sehr schwer zugänglich ist.

Ebenso lassen sich manche aromatischen Ketone in die ihnen nächststehenden Säuren mit bestem Erfolg durch die Kalischmelze überführen, wobei einfache Wasseraddition stattfindet. So erhielten PICTET und ANKERMANN<sup>2</sup> im Anschluß an Arbeiten von SCHMITZ<sup>3</sup> quantitativ aus Diphenylketon



Orthophenylbenzoesäure, als sie 30 g mit Wasser angefeuchtetes Kali eben bis zum Schmelzen erhitzen, 6 g Diphenylketon auf einmal eintragen, und die Schmelze während des Abkühlens rühren, bis sie anfang fest zu werden. Die so erhaltene Masse wird noch einmal erhitzt und einen Augenblick geschmolzen erhalten. Dann löst man in Wasser. Ein Teil des phenylbenzoesauren Kaliums scheidet sich aus. Auf Zugabe von Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, geht fast alles in Lösung. Man filtriert und löst den Rest des Kaliumsalzes durch Auswaschen mit Wasser. Auf dem Filter hinterbleibt dann nur ein wenig unangegriffenes Diphenylketon. Die Ausbeute ist, abgesehen von diesem, quantitativ.

### Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis.

Was wir bisher durch Schmelzen mit Alkali erreicht sahen, mag auch in manchen Fällen schon durch Anwendung sehr starker Lauge erzielt werden können. Wenn auch im Laboratorium die Ausführung der Verfahrens sich öfters weit unbequemer als das Schmelzverfahren gestaltet, weil die Anwendung von Einschlußröhren nötig wird, so ermöglichen die Autoclaven in der Technik sie ohne weitere Mühe. Die Methode bietet den oft großen Vorteil, unter Druck arbeiten zu können, welcher günstig auf die Ausbeute wirkt.

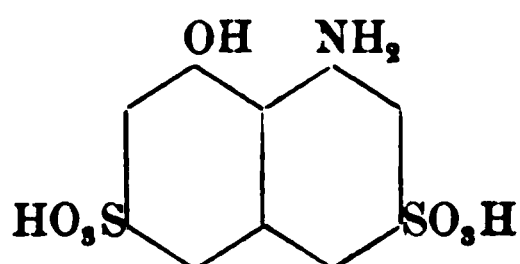
ROEMER und SCHWARZER<sup>4</sup> stellten z. B. Isoanthraflavinsäure durch Verschmelzen von  $\beta$ -anthrachinonbisulfosaurem Natrium mit Kalilauge unter Druck dar, wobei, wie sie sagen, die Temperatur und die Konzentration so gehalten wurden, daß sich möglichst wenig Isopurpurin bildete.

<sup>1</sup> B. 10. 1568. — <sup>2</sup> Ann. 266. 143. — <sup>3</sup> Ann. 193. 120.

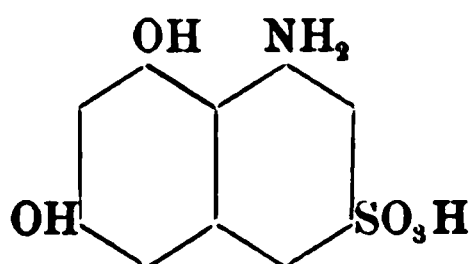
<sup>4</sup> B. 15. 1401.

· liefert 1 Teil Dimethyl- $\alpha$ -naphtylaminsulfosäure<sup>1</sup> in ein schmelzisch von 2 Teilen Ätznatron und 1 Teil Wasser eingetragen, nach Stunde bei einer Temperatur von 280—290° damit verschmolzen sprechende Dimethyl- $\alpha$ -amidonaphtol. Denselben Erfolg erzielt man man die Einwirkung einer verdünnteren Lauge auf die Säure im vor sich gehen läßt.

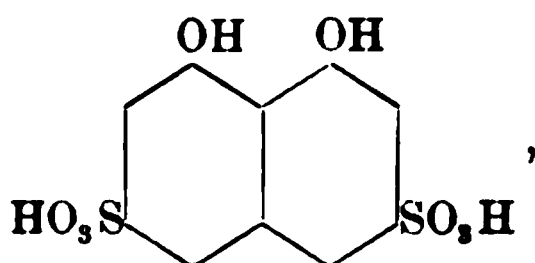
kommt nun, daß nicht immer schmelzendes und konzentriertes verdünntes wirken. Wenn man z. B. die  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtolsäure<sup>2</sup>



in oder mit konzentrierter Natronlauge mit oder ohne Druck ver-  
steht glatt eine Amidodioxynaphtalinsulfosäure



z aber der konzentrierten durch eine stark verdünnte Natronlauge  
e Reaktion anders und man erhält unter Ammoniakabspaltung die  
naphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure



ihrer ganz erstaunlichen Verwendbarkeit für Farbenerzeugung den  
romotropsäure<sup>3</sup> erhalten hat. Die zur Verwendung kommende  
er Kalilauge darf nicht über 10% stark, wohl aber darf sie  
sein, und die Temperatur wird am besten so reguliert, daß der  
Autoclaven 22—27° Atmosphären beträgt, was bei 260—280° der

### Ätzkali- und Ätznatronwirkungen.

orangehenden erfuhren wir, daß benzolsulfosaures Kalium beim  
zen mit Ätzkali 96% an Phenol giebt. Verwendet man an Stelle  
i Ätznatron, und hält die Temperatur möglichst niedrig, so ist die  
trotzdem nicht über 25% zu bringen.

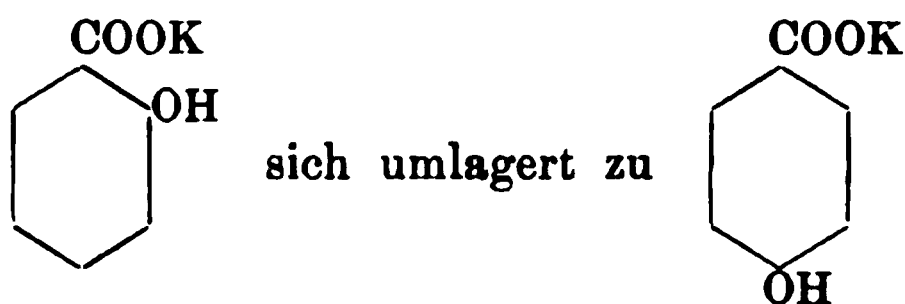
rock und KÖNIGS<sup>4</sup> hatten so lange aus dem Apocinchen sehr  
Ausbeuten an Oxyapocinchen erhalten, als sie es mit Ätznatron

Bei Verwendung von Ätzkali erhielten sie aber, als sie 6 g Apo-  
t 50 g Ätzkali und 10—15 ccm Wasser im Nickeltiegel geschmolzen

<sup>1</sup> Z.-P. 50142. — <sup>2</sup> D. R.-P. 68721. — <sup>3</sup> D. R.-P. 69095.  
<sup>4</sup> O. 2685.

hatten, 4,5 g krystallisiertes Oxyapocinchen. Sie hatten so lange erhitzt, bis die Masse zu einem steifen braunen Schaum geworden war, und eine Probe sich klar in Wasser löste. Diese Lösung gab beim Kochen keine harzige Ausscheidung mehr, wie das zu Anfang der Schmelze der Fall ist, sondern feste Flocken, und aus ihrem Filtrat fielen auf Ammoniakzusatz nur noch Spuren von unverändertem Apocinchen aus.

Die hohe Temperatur, bei der sich die Alkalischmelzen vollziehen, muß leicht zu Umlagerungen Veranlassung geben können. Man nimmt nun an, daß in Natriumhydroxydschmelzen seltener Umlagerungen als in Kaliumhydroxydschmelzen stattfinden. Eine Hauptstütze für diese Annahme kann das erste Salicylpatent abgeben. KOLBE<sup>1</sup> hat ja bekanntlich gezeigt, daß bei seiner Art der Darstellung dieser Säure Phenolnatrium und Kohlensäure Salicylsäure also Orthooxybenzoesäure geben, während die Anwendung von Phenolkalium nicht zu ihr, sondern zur Paraoxybenzoesäure führt. Durch besondere Versuche ist auch festgestellt worden, daß bei 220° salicylsaures Kalium



paraoxybenzoesaurem Kalium, während salicylsaures Natrium bei dieser Temperatur unverändert bleibt.

Wenn also auch Umlagerungen bei Kalischmelzen häufiger vorkommen sollen, so ist das aber durchaus keine zuverlässige Regel, und wenn man die Bedingungen richtig einhält, so kann man gerade in gemischten Schmelzen manches Produkt, ohne daß Isomere entstehen, in quantitativer Ausbeute erhalten. Wenn man will, kann man hierbei im Kali bloß das die Schmelze erleichternde, und im Natron das den etwaigen Umlagerungen entgegenwirkende Mittel sehen.

So ist die beste, weil bequemste und zugleich quantitativ verlaufende Darstellung der m-Oxybenzoesäure diese. Man verwandelt nach OFFERMANN<sup>2</sup> Benzoesäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Benzoesulfosäure, die aus der hernach verdünnten Flüssigkeit durch Aussalzen mit Kochsalz als saures m-benzoesulfosaures Natrium erhalten wird. Die beste Art seiner Weiterverarbeitung zur Metaoxybenzoesäure ist dann folgende. 500 g Sulfonat  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_3Na \end{smallmatrix}$  werden mit 200 ccm konzentrierter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und mit noch 100 g festem gepulvertem Ätznatron verrieben. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisiert und in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kalinatron eingetragen. Unter fortwährendem Rühren wird die Schmelze allmählich auf 210—220° erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden erhalten. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, worauf sich die m-Oxybenzoesäure krystallinisch abscheidet. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird sie aus heißem Wasser umkrystallisiert. Waschwasser und

<sup>1</sup> D. R.-P. 426. — <sup>2</sup> Ann. 280. 7.

Mutterlauge werden mit Äther ausgeschüttelt, der noch reichlich von i  
und hinterläßt. Gesamtausbeute 93% der Theorie.

Ein weiteres Beispiel der verschiedenen Wirksamkeit von Ätzkali un  
Ätznatron bildet folgende Beobachtung. Durch fortgesetzte Einwirkung v  
schmelzendem Kali auf Benzotrisulfosäure bei verschiedenen Temperatur  
kann zuerst eine, dann auch die zweite  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe durch Hydroxyl e  
setzt werden, es gelingt aber nicht für den dritten Schwefelsäurerest ein  
zweite OH-Gruppe einzuführen. Die Substanz wird bei diesem Versuche ste  
fast vollständig verbrannt. Schmelzendes Ätznatron verhält sich aber, w  
BARTH und SCHREDER<sup>1</sup> gefunden haben, anders. Erhitzt man die Trisulf  
säure mit einem Überschuss von ihm, so tritt starkes Schäumen ein, un  
gibt man später den erkalteten Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäur  
so erhält man 25—30% an Phloroglucin (Trioxybenzol).

### Partielles Verschmelzen.

Schon aus dem des Zusammenhanges halber im vorangehenden Mitgeteilt  
ist zu ersehen, daß es bei Anwesenheit mehrerer Sulfogruppen gelingt, ein  
nach der anderen durch Hydroxyl zu ersetzen bzw. auf diesem Wege z.  
von einer Disulfosäure zu einer Oxymonosulfosäure zu kommen.

Wenn nun auch oft die Temperaturen oder auch der Zeitaufwand zwische  
dem Ersatz der ersten und der weiteren Sulfogruppen durch die Hydroxy  
gruppe so stark voneinander abweichen, daß der Punkt der Abspaltun  
nur der einen von ihnen nicht schwer zu treffen ist, so kann es doch auc  
nötig werden, ihn genauer festzustellen. In solchen Fällen verfolgt man de  
Fortgang der Reaktion dadurch, daß man von Zeit zu Zeit die Menge d  
gebildeten Natriumsulfits auf titrimetrischem Wege bestimmt. Doch giel  
FRIEDLÄNDER<sup>2</sup> an, daß man hierbei häufig die schweflige Säure aus ein  
angesäuerten Probe der Schmelze durch Übertreiben wird isolieren müsse  
indem die sonst in der Lösung neben ihr vorhandenen, organischen Substanze  
auch Jod absorbieren, und die Endreaktion fehlerhaft machen werden.

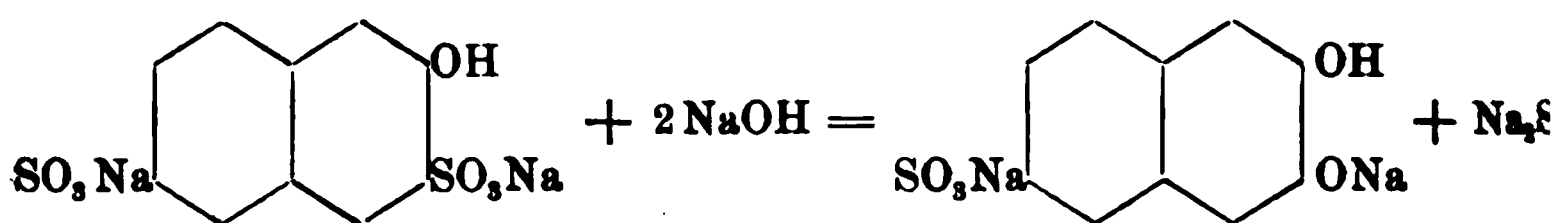
Der Abbau von Naphtalintrisulfosäure<sup>3</sup> verläuft nach GÜRKE und R  
DOLPH folgender Art: Erhitzt man 1 Teil des Natriumsalzes der Säure m  
der Hälfte seines Gewichts an Ätznatron und ebensoviel Wasser im Ölba  
mehrere Stunden auf 170—180°, wobei es vorteilhaft ist, in geschlossene  
Gefäßen zu arbeiten, um ein Entweichen des Wassers und damit ein Trockne  
werden der Masse zu verhindern, so enthält die Schmelze nunmehr ein G  
misch von Naphtoldisulfosäuren.

Löst man 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium<sup>4</sup> in möglichst wen  
Wasser, fügt ca. 60 kg Ätznatron zu, erhitzt dann etwa 6 Stunden auf 180  
giefst hierauf die Schmelze in Wasser, säuert an, zersetzt durch Kochen d  
gebildete schweflige saure Natrium und stumpft hierauf die Säure mit Soda al  
so hat man das Natriumsalz einer Naphtoltrisulfosäure in Lösung. Übe  
steigt man aber beim Schmelzen der naphtalintetrasulfosauren Salze m  
Alkali die Temperatur von 200°, so geht die zuerst gebildete Naphtoltr  
sulfosäure in Dioxynaphtalindisulfosäure über.

<sup>1</sup> B. 12. 422. — <sup>2</sup> B. 29. 38. — <sup>3</sup> D. R.-P. 35281. — <sup>4</sup> D. R.-P. 40893.

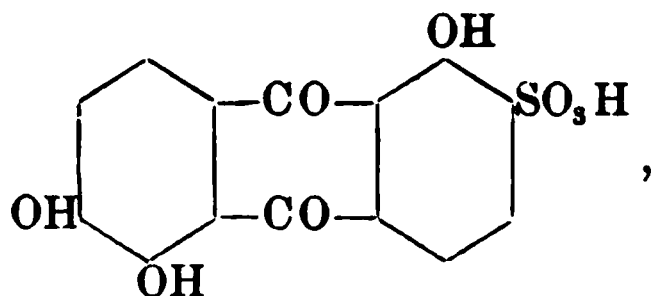


FRIEDLÄNDER und ZAKREZWSKI<sup>1</sup> verschmolzen die  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure

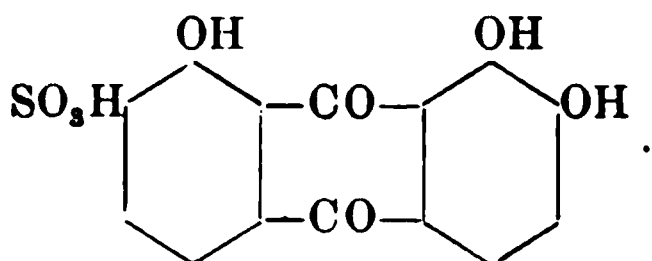


mit Ätznatron bei 220—230°. Hierdurch wird ein Sulfogruppe Hydroxyl ersetzt, und es entsteht 2.3-Dioxynaphthalin-6-monosulfosäure, eine gleichmäßigere Mischung und Temperatur zu erzielen, empfiehlt (wie stets bei derartigen Operationen in Laboratorien), die Menge eines auf ein solches Verfahren bezüglichen Patents höher zu nehmen, als diesem angegeben ist, weil keine so guten Mischapparate zur Verfügung stehen. Sie erhitzten also trockenes  $\beta$ -Naphtholdisulfosaures Natrium mit 6 Teilen Ätznatron und wenig Wasser unter Umrühren auf 220—230°. Die Beendigung der Reaktion ist an dem Aufhören des Schäumens und an dem Dünnerwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wird in Wasser nahezu neutralisiert und filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem heißen Filtrat auf geringen Salzsäurezusatz das in Kochsalzlösung unlösliche dioxynaphthalinmonosulfosaure Natrium ab. Die Umsetzung geht gut wie quantitativ.

Zu den Disulfosäuren, die sich leicht partiell<sup>2</sup> verschmelzen gehören die, welche man aus dem Anthrarufin bzw. Chrysazin<sup>3</sup> erhält. Als erstes Einwirkungsprodukt erhält man Trioxyanthrachinonsulfosäure, das Endprodukt Tetraoxyanthrachinone. So entsteht z. B. aus der Anthrarufindisulfosäure zunächst die Trioxysulfosäure



und vollständig analog verläuft das Verschmelzen der Chrysazindisulfosäure. Man erhält auch hier zunächst folgende Monosulfosäure



Das partielle Verschmelzen der Anthrarufindisulfosäure zur Anthrarufinsulfosäure wird z. B. folgender Art ausgeführt:

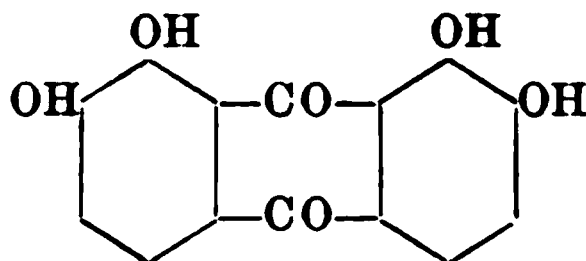
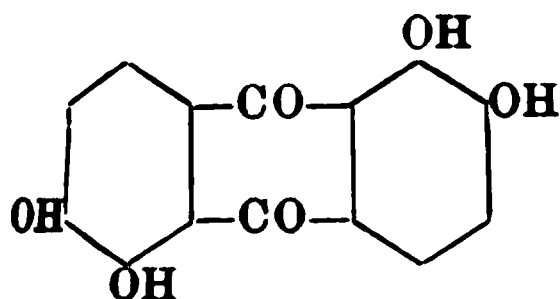
5 kg Anthrarufindisulfosaures Natrium werden in 25 kg Wasser gelöst und so lange auf 180—210° erwärmt, bis die Schmelze plötzlich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Bei diesem Punkt wird die Reaktion unterbrochen, erkalten gelassen und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Man erhält auf diese Weise das saure Kaliumsalz der Anthrarufinsulfosäure

<sup>1</sup> B. 27. 762. — <sup>2</sup> D. R.-P. 103686. — <sup>3</sup> D. R.-P. 96364 u. 1001

nsulfosäure in krystallinischer Form, welches man aus Wasser umkry-  
stallisiert.

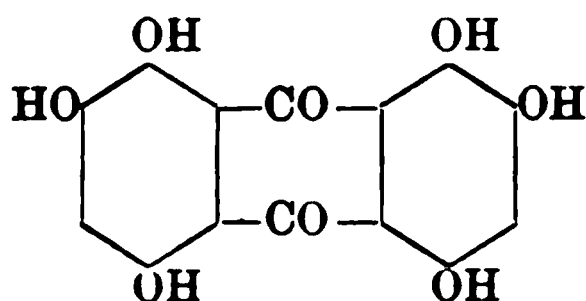
Aus der Chrysazindisulfosäure läßt sich die entsprechende Trioxyanthra-  
onsulfosäure auf gleiche Weise darstellen, man verschmilzt hier mit Alkali  
140—190°, bis sich eine Probe in Wasser mit violetter Farbe auflöst.

Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung wurde dann also gefunden,<sup>1</sup>  
bei Anwendung energischerer Reaktionsbedingungen, wie höherer Tem-  
peratur oder längerer Zeitdauer der Alkalischmelze nicht eine, sondern beide  
Sulfogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden, und man zu Tetraoxyanthra-  
nen folgender Konstitution gelangt:

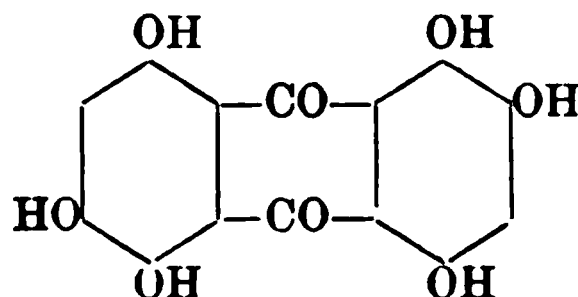


erhaltenen Tetraoxyanthrachinone zeichnen sich durch große Krystalli-  
fahigkeit aus.

um Beispiel werden 5 kg chryazindisulfosaures Kalium in eine Lösung  
1 kg Ätzkali in 30 kg Wasser eingetragen, und so lange bei 210 bis  
verschmolzen, bis sich eine im Wasser verteilte Probe mit blauer Farbe  
. Man läßt nun erkalten, löst die Schmelze in Wasser und fällt durch  
das Tetraoxyanthrachinon 1.2.7.8 aus. Am besten erhält man es  
Umkristallisieren aus Eisessig rein. Durch Oxydation in schwefel-  
Lösung (s. im Kapitel „Oxydation“) wird das Produkt glatt in Hexa-  
wie dieses Hexaoxyanthrachinon genannt wird,



ührt, während das Tetraoxyanthrachinon 1.2.5.6 aus Anthrarufin-  
säure, dessen Darstellung vollständig analog verläuft, bei nachheriger  
ion das isomere Hexaoxyanthrachinon



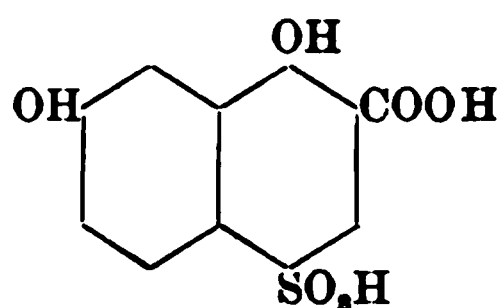
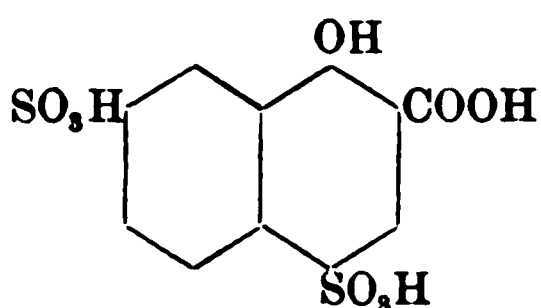
in weiteres Beispiel dafür, daß, wenn direktes Verschmelzen mit Alkali  
spaltung mehrerer Sulfogruppen führt, verdünntes Alkali noch einen  
en Erfolg zu ermöglichen vermag, bietet uns folgende Mitteilung.

BERT und MERZ<sup>2</sup> hatten 1876 noch angegeben, daß beim Erhitzen von  
talindisulfosäure mit Alkalien beide Sulfogruppen abgespalten werden

und immer nur Dioxynaphtalin entsteht. Doch wurde später gefunden, daß es nach folgendem Verfahren gelingt, das Zwischenprodukt, also eine Naphtolmonosulfosäure  $C_{10}H_6.OH.SO_3H$  zu erhalten.

Hierfür werden 100 kg  $\alpha$ -naphtalindisulfosaures Natrium<sup>1</sup> mit dem vierfachen Gewicht einer 50 prozentigen Natronlauge angerührt, und wird die Schmelze so lange auf 200—250° erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Äther abgibt. Die Schmelze wird in ca. 1000 l Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schwache Säure verjagt. Beim Erkalten krystallisiert hierauf das naphtolmonosulfosaure Natrium aus.

Daß eine neben der Sulfogruppe am Naphtalinkern vorhandene Karboxylgruppe den Verlauf der Reaktion an sich nicht stört, folgt daraus, daß der Ersatz einer Sulfogruppe in der 1.2.4.7-Naphtolkarbondisulfosäure durch eine Hydroxylgruppe



also ihre Überführung in eine Dioxynaphtoëmonosulfosäure nach FRIEDLÄNDER und ZINBERG<sup>2</sup> leicht und glatt beim Verschmelzen der Disulfosäure mit 4 Teilen Ätznatron bei 220—240° vor sich geht. Der Verlauf der Reaktion läßt sich an dem zunehmenden Dickerwerden der Schmelze erkennen, und an der fortschreitenden Bildung von Natriumsulfit  $Na_2SO_3$ , welche man hier titrimetrisch verfolgt.

### Verschmelzen von Amidosäuren.

Die erste Beobachtung der für die Farbenindustrie so wichtigen Entdeckung der partiellen Natronschmelze haben EBERT und MERZ<sup>3</sup> 1877 an der  $\beta$ -Naphtalindisulfosäure gemacht. Daran schloß sich 1887 die noch wichtigere Beobachtung, daß auch Amidosulfosäuren das Verschmelzen trotz ihrer Amidogruppe ohne Schädigung dieser vertragen, was zuerst an der Metamidosäure  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_3H \end{smallmatrix}$  (1) und ihrer Überführung in m-Amidophenol  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} NH_2 \\ OH \end{smallmatrix}$  (2) festgestellt wurde.

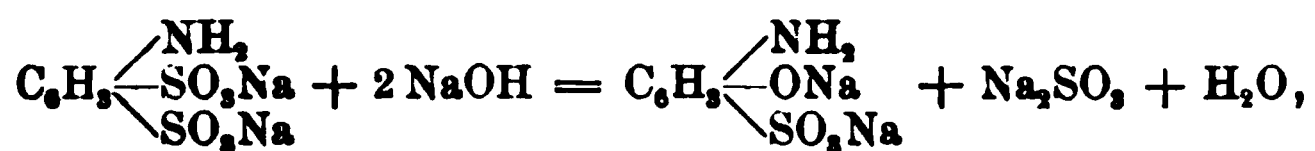
BANTLIN<sup>4</sup> hatte früher das m-Amidophenol in Form seines salzsauren Salzes aus dem Nitrophenol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten, und mitgeteilt, daß es sehr zersetzlich sei. Doch ist letzteres nicht richtig beobachtet gewesen, denn wenn man m-Amidophenol durch Verschmelzen von m-Amidobenzolsulfosäure darstellt, erweist es sich als ein ganz beständiger Körper. Man verfährt dazu so, daß man 20 kg Ätznatron mit 4 kg Wasser in einem gußeisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° erhitzte Masse 10 kg der scharf getrockneten Metamidobenzolsulfosäure oder deren Natriumsalz einträgt, und die Temperatur der Schmelze während einer Stunde auf 280—290° hält. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst

<sup>1</sup> D. R.-P. 42112. — <sup>2</sup> B. 29. 38. — <sup>3</sup> B. 11. 2101. — <sup>4</sup> D. R.-P. 44792.

Salzsäure angesäuert und von harzartigen Stoffen abfiltriert. Aus dem Rat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbikarbonat in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Durch nachheriges einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist es rein.

Behandelt man Dimethylamidobenzolsulfosäure in gleicher Weise, so erhält man das Dimethylamidophenol. Es fällt auf Säurezusatz zur gelösten Schmelze als Öl aus, das bald krystallinisch wird. Durch Destillation im Wasserdampfstrom wird es schließlich völlig gereinigt.

Zur Umwandlung von Anilin- und Toluidindisulfosäuren in Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalien, wobei also nur die beiden Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden soll



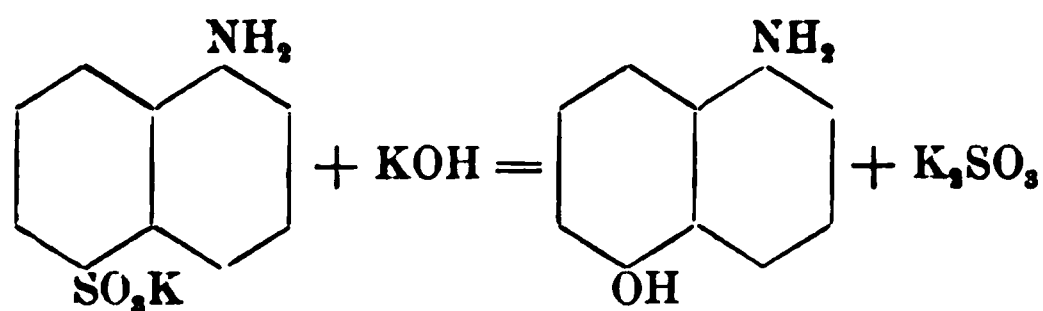
führt man folgender Art.<sup>1</sup>

100 kg anilindisulfosaures Natrium<sup>2</sup> werden mit 100 kg Ätznatron und soviel Wasser im Autoclaven 6 Stunden auf 200° erhitzt. Aus der ersten, mit Salzsäure angesäuerten Schmelze scheidet sich die Amidophenolsäure aus. Sie wird am besten in Form ihres Natriumsalzes umkrystallisiert.

100 kg p-toluidindisulfosaures Natrium (durch Sulfieren von p-Toluidin erhalten) werden mit 200 kg 50 prozentiger Natronlauge im Autoclaven auf 200° erhitzt. Die gebildete Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Amidokresolsulfosäure wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

Die Übertragung der Reaktion auf die Naphtalinreihe ergab dann aus Naphthylaminmono-di- und trisulfosäuren neue Amidonaphtole oder deren Mono- und Disulfosäuren, welche infolge der gleichzeitig vorhandenen Oxy- und Amidogruppe für die Farbstoffindustrie von besonderem Werte geworden sind.<sup>3</sup>

Lange Zeit hatte hier die Erfahrung gelehrt, daß solche  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -Sulfosäuren des Naphtalins, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern enthalten, wie z. B. die  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_3$ -sulfosäure,



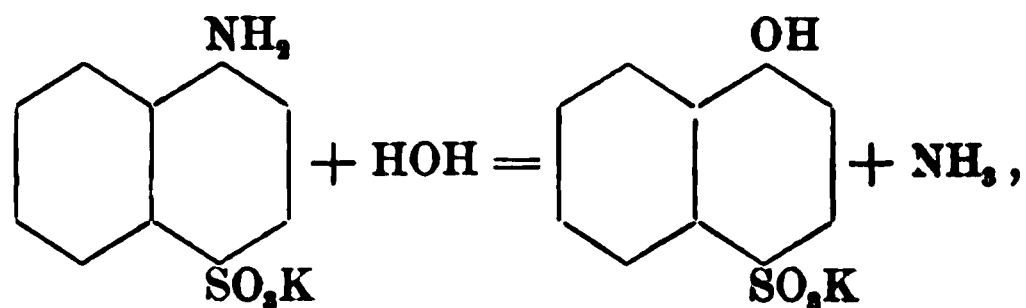
Verschmelzen mit Ätzalkalien unter Erhaltung der Amidogruppe die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauschen, wodurch das entsprechende Amidonaphtol entsteht. Ebenso verhält sich die  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_4$ -sulfosäure.<sup>4</sup> Bei Eintritt einer weiteren Sulfogruppe bleibt dieses Verhalten maßgebend, so bildet die  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ - $\alpha_4$ -disulfosäure<sup>5</sup> beim Verschmelzen mit Ätzalkalien  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure.

Man nahm an, daß ein Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl

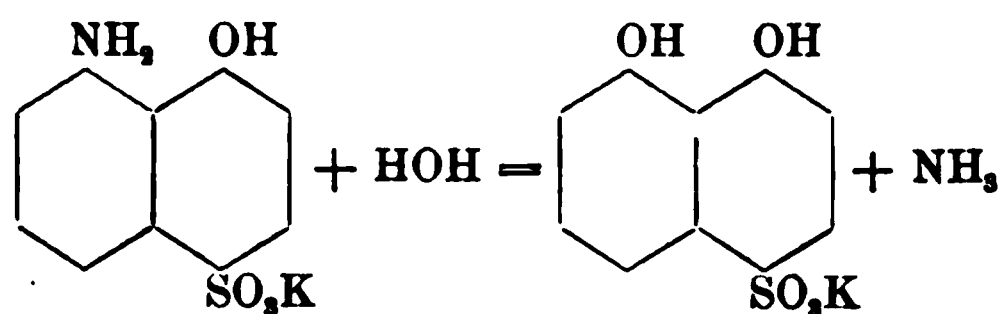
<sup>1</sup> D. R.-P. 74111. — <sup>2</sup> Ann. 198. 21. — <sup>3</sup> B. 25. R. 1010.

<sup>4</sup> D. R.-P. 55404. — <sup>5</sup> D. R.-P. 63074.

unter Erhaltung der Sulfogruppe beim Erhitzen mit Alkalien bei den  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäuren nur dann stattfindet, wenn die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe steht, vorausgesetzt, daß nicht, wie in dem soeben angeführten Fall leicht durch Hydroxyl ersetzbare Sulfogruppen ihren Einfluß ausüben. So giebt die  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ -sulfosäure die  $\alpha_1$ -Naphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure

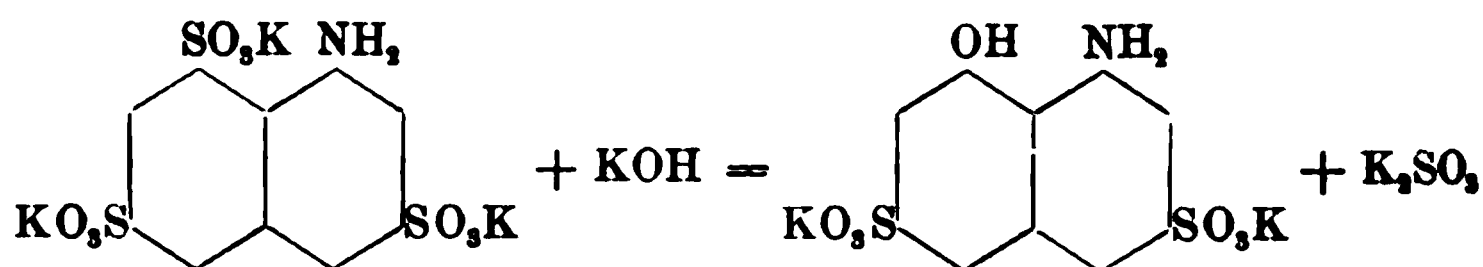


ebenso bleibt in der von der genannten Naphtylaminsulfosäure sich ableitenden  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha_2$   $\alpha_3$ -disulfosäure, die in der  $\alpha$ -Stellung befindliche Sulfogruppe intakt,<sup>2</sup> während die  $\alpha$ -Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Da wurde denn im Jahre 1891 konstatiert, daß die  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Amidonaphtolmonosulfosäure<sup>3</sup> von der Formel



beim Verschmelzen mit Alkalien die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht und in die entsprechende  $\alpha_1$   $\alpha_4$ -Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeht.

Weiter zeigte sich, daß die  $\alpha_1$   $\beta_2$   $\beta_3$   $\alpha_4$ -Naphtylamintrisulfosäure<sup>4</sup>



beim Verschmelzen mit 2 Teilen Ätznatron im offenen Gefäß oder beim Erhitzen mit 1—0,5 Teilen 40 prozentiger Natronlauge unter Druck bis auf 210° glatt in die  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure übergeht, ohne daß die Amidogruppe angegriffen wird.

Auch wenn man in der Amidogruppe beide Wasserstoffe durch Methyl ersetzt, kann sich die Dimethylamidogruppe in der Schmelze als beständig erweisen.

Trägt man nämlich 10 kg Dimethyl- $\alpha$ -naphtylaminmonosulfosäure<sup>5</sup> oder ihr Natriumsalz  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  in ein schmelzendes Gemisch von 20 kg Ätznatron und 10 kg Wasser ein, und erhält die Temperatur so lange bei 280—290°, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe keine Abscheidung von unveränderter Sulfosäure mehr ergiebt, so verläuft die Reaktion sehr glatt und ist nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet. Man löst sodann in 60 Liter Wasser neutralisiert teilweise mit Salzsäure, filtriert, und säuert nunmehr schwach an

<sup>1</sup> D. R.-P. 46307. — <sup>2</sup> D. R. P. 41957. — <sup>3</sup> D. R.-P. 62289.

<sup>4</sup> D. R.-P. 69722. — <sup>5</sup> D. R.-P. 50142.

Dimethyl- $\alpha$ -amidonaphtol  $C_{10}H_8.OH.N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$  mit Soda ausgekocht und getrocknet wird. Nimmt man an Stelle von Dimethyl- $\alpha$ -monosulfosäure die Monoäthyl- oder Diäthyl- $\alpha$ -naphtylaminmonosulfosäure so erhält man auf analoge Weise Monoäthyl- bzw. Diäthyl- $\alpha$ -amidonaphtol.

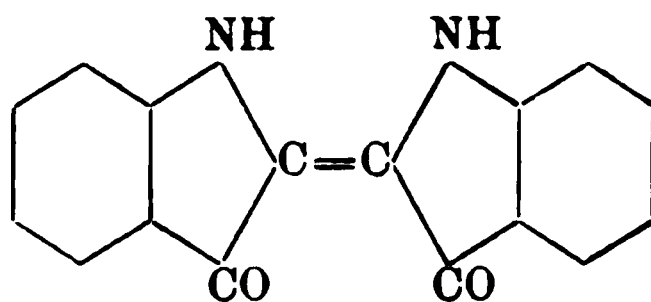
vorauszusehen, daß manche Amidogruppe nicht ganz durch die Alkalische Schmelze zerstört, sondern daß sie unter passenden Bedingungen mit auf der Reaktion verwickelt werden wird. Darauf beruhen alle Indigosynthesen, die zum Ziele zu gelangen suchen, indem sie auf der Alkalischmelze Amidosäuren, die zufolge der Anordnung ihrer Atome dazu geeignet erscheinen, für die Indigodarstellung haben wollen.

Wichtig ist neuerdings die Aufgabe auf einem an die Chinolinsynthese

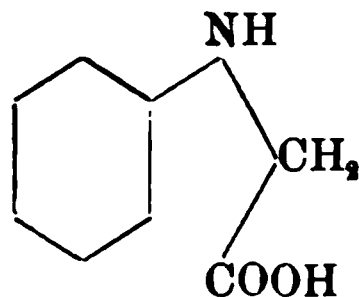
angeknüpften Wege, welchen wir im Abschnitt „Kondensation“ beim Kaliumindigo finden, in höchst beachtenswerter Weise seitens deutscher Fabriken und in Frankreich ein Verfahren, welches vom Nitrobenzaldehyd ausgeht, technisch ausgestaltet gelangt ist. Daher finden wir später diejenigen, die sich gerade mit der Darstellung dieses Aldehyds zumeist mit der Oxydation beschäftigen. Die gesamten Mitteilungen im Buche über Indigo werden mittels des Hauptregisters leicht aufzufinden sein.

Es sind mitgeteilt 3 Schmelzverfahren, außer denen aber noch sehr viele andere patentiert worden sind, sind durch Variierung der Ausgangsmaterialien ihrerseits einer höchst interessanten weiteren Ausgestaltung zur Gewinnung von sozusagen komplizierteren Indigos fähig, wie Versuche neuesten Datums zeigen haben.

Wohlmann<sup>2</sup> führte seine Schmelze zur synthetischen Gewinnung des Indigo, dessen Formel wir hier wiedergeben:



erhalten aus: Ein Teil Phenylamidoessigsäure  $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$ , beschrieben, daß ihr Atomkomplex auf den Indigoatomkomplex hindeutet,

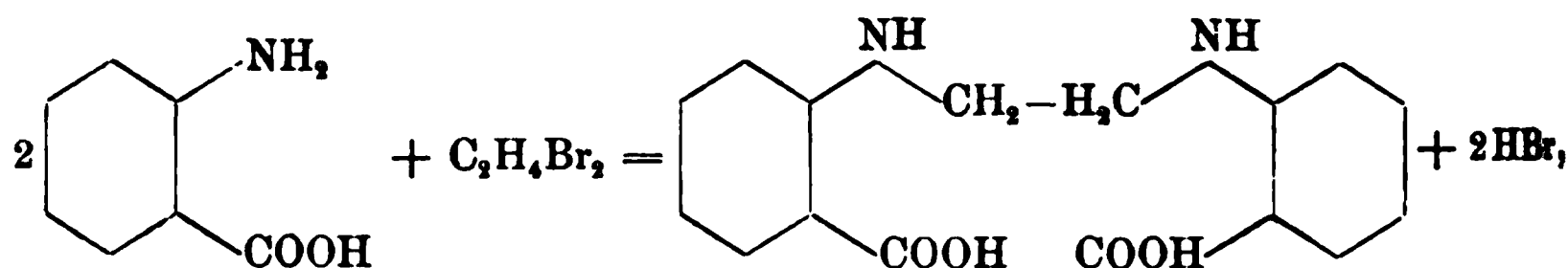


Teilen Ätzkali und 1 Teil Wasser unter Umrühren geschmolzen. Bei 180—200° die Masse sich gelb, dann feurig gelbbrot zu färben. Dann erhitzt man weiter, bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zu-

nimmt. Hernach trägt man die erkaltete Schmelze in etwa 200 Teile Wasser ein und leitet in die Lösung einen Luftstrom, bis durch diese Oxydation eine Vermehrung an Indigo, der sich hierbei aus seiner im Schmelzprozeß entstandenen farblosen Vorstufe (seinem Reduktionsprodukt) bildet, nicht mehr wahrnehmbar ist.

In der Patentbeschreibung hat das Verfahren folgende Gestalt angenommen. Man erhitzt 1 Teil Phenylamidoessigsäure mit trockenem Ätzkali bei möglichst vollständigem Luftabschluß z. B. in einer Retorte<sup>1</sup> zum Schmelzen und steigert die Temperatur auf 260°. Unter Aufschäumen und Dampfbildung färbt sich die Schmelze tief orange-gelb. Rascher wird dieser Punkt erreicht, wenn man die Temperatur weiter auf 300 oder 350° steigert. Die angegebene Menge braucht nicht streng festgehalten zu werden, man kann etwas weniger aber auch mehr Kali verwenden, und wird zum gleichen Resultat kommen, nur die Ausbeute an Indigo wird dadurch beeinflusst. Während der Schmelzoperation werden Proben genommen und in Wasser gebracht. Vermehrt sich die bei Luftzutritt momentan stattfindende Indigoausscheidung nicht weiter, so läßt man die Schmelze erkalten und löst sie in Wasser, während gleichzeitig ein Luftstrom eingeleitet wird. Der abgeschiedene Indigo wird abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

FRÄNKEL und SPIRO<sup>2</sup> kommen zum Indigo, indem sie von der Äthylindianthranilsäure ausgehen, welche durch Einwirkung von Äthylenbromid in Anthranilsäure erhalten wird.



indem sie 1 Teil von ihr mit 2—3 Teilen Ätzkali unter möglichstem Luftabschluß bei über 200° verschmelzen, wobei unter Aufschäumen eine gelbrote Masse entsteht, die nach dem Auflösen in Wasser durch Luftoxydation Indigo liefert.

Der Zusatz von gebranntem Kalk zu Alkalischmelzen mag sich, wie früher erwähnt wurde, öfters bewähren. So erzielt man eine bessere Ausbeute an der Methylindigo liefernden Schmelze von Tolylglycocoll  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Ätzkali, wenn man die Menge des Kalkes<sup>3</sup> so bemisst, daß die erhitzte Masse noch gut durchgerührt werden kann, wozu etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des angewendeten Alkalis erforderlich ist. Man verfährt etwa so. Ein Gemenge von 100 Teilen Orthotolylglycocoll, 450 Teilen Ätzkali (oder einem Gemisch gleicher Teile Ätzkali und Ätznatron) und 130 Teilen fein gepulvertem gebranntem Kalk wird in einem eisernen Kessel bei Luftabschluß und unter Umrühren rasch auf 270° erhitzt, und nun innerhalb 10 Minuten von 270 auf 300° gebracht. Man läßt dann erkalten, löst die Schmelze unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in Wasser, filtriert von dem Kalk ab und leitet durch die Lösung der Leukobase einen Luft-

<sup>1</sup> D. R.-P. 54626, siehe auch B. 10. 2047. — <sup>2</sup> D. R.-P. 88056.

<sup>3</sup> D. R.-P. 63310.



bis sich durch die Oxydation der Farbstoff der Indigoreihe vollständig ieden hat.

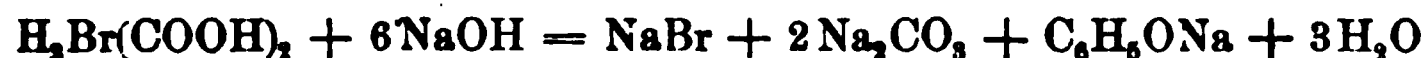
### Verschmelzen von Nitroverbindungen.

er das Verschmelzen von Nitrokörpern mit Ätzkali ist nicht viel be- indem die Nitrogruppe wohl zumeist die hohe Temperatur nicht ver- zw. ihr Sauerstoff als Oxydationsmittel auf den Rest der Verbindung wird.

SELSKY und BENEDIKT<sup>1</sup> haben aber gefunden, daß Mononitrophenole  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ganz allgemein bei der Einwirkung von schmelzendem Kali in ole  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{N}^{\text{OH}} - \text{N}^{\text{HO}}\rangle\text{H}_4\text{C}_6$  übergehen. Sie verfahren etwa folgender- 5 g Orthonitrophenol werden in die 4—5 fache Menge mit wenig geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen. Die durch das Nitro- lium rot gefärbte Masse wird nur so weit erhitzt, bis sie sich plötz- ltvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniakentwicke- r stark zu schäumen beginnt. Die kurz darauf tiefrote Schmelze wenig Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure fällt ein Niederschlag, hdem er gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit Äther extrahiert cher nach dem Verdunsten reines Azophenol zurückläßt. (Ausbeute egeben.)

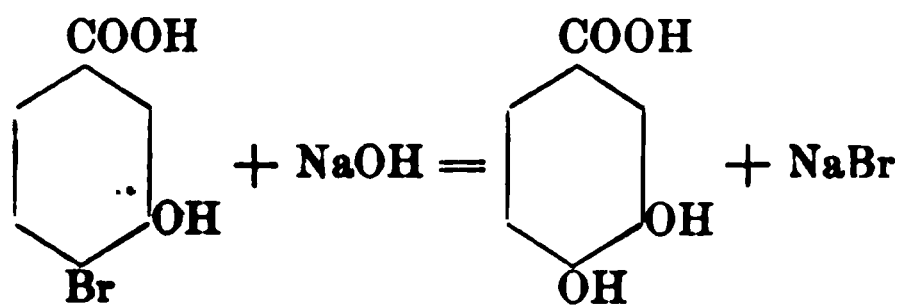
### Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen.

FISCHLI<sup>2</sup> Bromterephthalsäure anhaltend mit Natriumhydroxyd schmolz, nach der Gleichung:



störung der Säure Phenolnatrium; als er aber zur Mäßigung der Bromterephthalsäure in geschmolzenes Ätznatron eintrug und sogleich liefs, bekam er reichliche Mengen von Oxyterephthalsäure, hatte das also zum Ersatz des Broms durch Hydroxyl geführt.

p-Brommetaoxybenzoesäure geht beim Schmelzen mit Ätznatron 180—200°

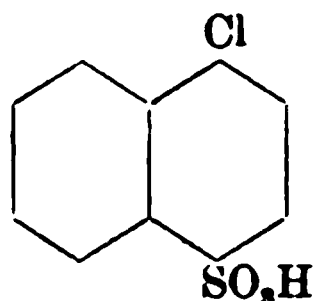


v in Protokatechusäure (p-Oxy-m-oxybenzoesäure) über.<sup>3</sup>

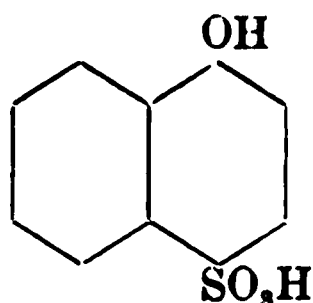
ieflich ist sehr bemerkenswert, daß manche halogensubstituierten säuren<sup>4</sup> des Naphtalins beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien viel hr Halogen als ihre Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe aus- und so kann man mittels des Alkalischmelzverfahrens nicht nur von uren aus, sondern auch auf diesem Wege zu Naphtolsulfosäuren kommen.

11. 398. — <sup>2</sup> B. 12. 621. — <sup>3</sup> D. R.-P. 71260. — <sup>4</sup> D. R.-P. 77446.

Man erhitzt z. B. 8 kg Natriumsalz der  $\alpha_1 \alpha_2$ -Chlornaphtalinsulf



mit 32 kg 25 prozentiger Natronlauge 5 Stunden im Druckkessel auf bis 220°. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, Salzsäure angesäuert, und nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenen Verunreinigungen auf ein Gewicht von 60 kg eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit das Natriumsalz der  $\alpha_1$ -Naphthol- $\alpha_2$ -sulfosäure ab.



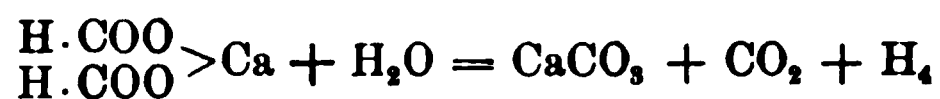
als wenig gefärbte krystallinische Masse ab, die durch einmaliges Waschen aus 90 prozentigem Alkohol völlig rein erhalten wird.

Mit der zunehmenden Anzahl der Sulfogruppen wird der Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl ganz den allgemeinen Erfahrungen über den Einfluss von Nachbargruppen entsprechend immer mehr erleichtert. Man nimmt nämlich 1 Teil chlornaphtalintrisulfosaures<sup>1</sup> Natrium mit 12 prozentiger Natronlauge im Druckkessel 7 Stunden nur auf 150° nach dem Erkalten die Schmelze ansäuert und bis zur beginnenden Reaktion eindampft, so scheidet sich nunmehr das Natriumsalz der Naphtholtrisulfosäure ab.

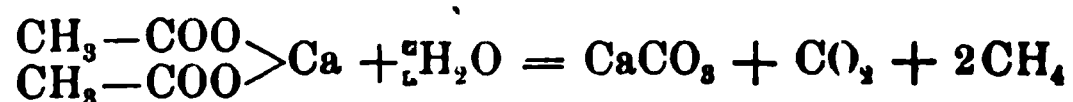
### Wirkung der Fäulnis.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die sehr merkwürdige Oxydation der Kalischmelze unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung ihr Analogon in der Zersetzung findet, welche organische Körper, auch weiche, durch Fäulnis erleiden.<sup>2</sup>

So zerfällt bei diesem Vorgang, um ein einfaches Beispiel zu nehmen, Ameisensaures Calcium nach der Gleichung:



in Calciumkarbonat, Kohlensäure und freien Wasserstoff. Letzterer wird in der Kalischmelze, wenn die Möglichkeit dazu vorhanden, hydratisiert und so liefert essigsaures Calcium bei der Fäulnis nach der Gleichung:



kohlensaures Calcium, Kohlensäure und Grubengas.

<sup>1</sup> D. R.-P. 77996.

<sup>2</sup> NENCKI, J. pr. Ch. 125. 123, und HOPPE-SEILER, P. Ar. 12. 1.

et die Fäulnis in Gegenwart von Luft statt, so verbindet sich der nasende Wasserstoff teilweise mit dem einen Atom der Luftsauerstoff zu Wasser, während das zweite Atom O, das dann in statu nascentem vorhanden ist, Veranlassung zu den kompliziertesten Oxydationen giebt. Eiweißkörper liefern außer vielem anderen beim Faulen Tyrosin (racumarsäure), welches LIEBIG<sup>1</sup> auch durch Schmelzen von Kasein mit Alkali erhielt, ebenfalls ein Beweis für den ähnlichen Erfolg beider

Schluss sei auch noch angeführt, daß der Wasserstoff des Palladiums, indem er so wie der bei der Fäulnis freiwerdende in statu nascentem, Sauerstoffmoleküle in Gegenwart organischer Substanzen spaltet, Reduktionswirkungen<sup>2</sup> zu veranlassen vermag. Ja der unter dieser Bedingung nascent Sauerstoff ist die aktivste Form des Sauerstoffs, die wir überhaupt kennen denn er führt bei gewöhnlicher Temperatur, wie BAUMANN<sup>3</sup> feststellt, Kohlenoxyd in Kohlensäure über, was selbst Ozon nicht vermag. Nähere über den Palladiumwasserstoff als Reduktionsmittel erfahren wir im Abschnitt „Reduktion“.

finden im Vorangehenden die Überführung

von	in	Seite
Indigorsäure . . . .	Indigo . . . . .	276
Indigolidsäure . . . .	Oxyisophtalsäure . . . . .	266
Indigolidsäure . . . .	Calciumkarbonat, Kohlensäure Wasserstoff . . . . .	278
Indigolidsäure . . . .	Amidophenol . . . . .	272
Indigolidsäure . . . .	Amidodioxynaphtalinsulfosäure . . . . .	274
Indigolidsäure . . . .	Dioxynaphtalindisulfosäure . . . . .	267
Indigolidsäure . . . .	Dioxynaphtalinsulfosäure . . . . .	274
Indigolidsäure . . . .	Amidophenolsulfosäure . . . . .	273
Indigolidsäure . . . .	Isoanthraflavinsäure . . . . .	266
Indigolidsäure . . . .	Dioxyanthrachinon . . . . .	264
Indigolidsäure . . . .	Oxyanthrarufinsulfosäure . . . . .	270
Indigolidsäure . . . .	Tetraoxyanthrachinon . . . . .	271
Indigolidsäure . . . .	Oxyapocinchen . . . . .	267
Indigolidsäure . . . .	Oxybenzoesäure . . . . .	272
Indigolidsäure . . . .	Phenol . . . . .	261. 265. 267
Indigolidsäure . . . .	Dioxybenzolsulfosäure . . . . .	269
Indigolidsäure . . . .	Trioxybenzol . . . . .	269
Indigolidsäure . . . .	Dioxybenzoesäure . . . . .	269
Indigolidsäure . . . .	Oxyterephthalsäure . . . . .	277
Indigolidsäure . . . .	Naphtolsulfosäure . . . . .	278
Indigolidsäure . . . .	Oxychrysaxinsulfosäure . . . . .	271
Indigolidsäure . . . .	Tetraoxyanthrachinon . . . . .	271
Indigolidsäure . . . .	Dimethylamidophenol . . . . .	273
Indigolidsäure . . . .	Dimethylamidonaphtol . . . . .	267. 274
Indigolidsäure . . . .	Trioxyanthrachinonsulfosäure . . . . .	270
Indigolidsäure . . . .	Tetraoxyanthrachinon . . . . .	271
Indigolidsäure . . . .	Calciumkarbonat, Kohlensäure, Methan . . . . .	278
Indigolidsäure . . . .	Gentisinsäure, Phoroglucin Essigsäure . . . . .	261
Indigolidsäure . . . .	Kohlensäure . . . . .	279
Indigolidsäure . . . .	Naphtolmonosulfosäure . . . . .	272
Indigolidsäure . . . .	Dioxynaphtalin . . . . .	265
Indigolidsäure . . . .	Naphtoltrisulfosäure . . . . .	269

von	in	
Naphtalintetrasulfosäure . . . .	Dioxynaphtalindisulfosäure . . . .	269
Naphtalintrisulfosäure . . . .	Naphtoldisulfosäure . . . .	269
Naphtoldisulfosäure . . . .	Dioxynaphtalinsulfosäure . . . .	270
Naphtolkarbondisulfosäure . . . .	Dioxynaphtoesulfosäure . . . .	272
Naphtylamindisulfosäure . . . .	Amidonaphtolsulfosäure . . . .	274
Naphtylamindisulfosäure . . . .	Naphtoldisulfosäure . . . .	274
Naphtylaminsulfosäure . . . .	Amidonaphtol . . . .	274
Naphtylaminsulfosäure . . . .	Naphtolsulfosäure . . . .	274
Naphtylamintrisulfosäure . . . .	Amidonaphtoldisulfosäure . . . .	276
Nitrophenol . . . .	Azophenol . . . .	277
Ölsäure . . . .	Palmitinsäure, Essigsäure . . . .	280
Phenol . . . .	Phloroglucin . . . .	280
Phenolkalium und Kohlensäure . . . .	p-Oxybenzoesäure . . . .	280
Phenolnatrium und Kohlensäure . . . .	Salicylsäure . . . .	280
Phenylamidoessigsäure . . . .	Indigo . . . .	275
Tolylglykokoll . . . .	Methylindigo . . . .	276
Trioxyanthrachinonsulfosäure . . . .	Tetraoxyanthrachinon . . . .	270

Bromieren.

Beschaffenheit des Broms.	Brom in statu nascendi.
Anwendungsweisen des Broms.	Addition von Brom.
Abwägen des Broms.	Bromieren nahestehender Derivate.
Entfernung von Brom und Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen.	Bromieren in Gegenwart von Überträgern.
Verhalten gegen Kautschuk.	Weitere Bromierungsmittel.
Einwirkung flüssigen Broms.	Einführung von Brom an Stelle von Chlor und Jod.
Brom in Gasform.	Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen.
Bromwasser.	
Brom in Lösungsmitteln.	

Man bromiert in den meisten Fällen mit reinem oder gelöstem Brom, sowie in Gegenwart von Bromüberträgern.

Als Bromüberträger haben Verwendung gefunden:

- Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid;
- Eisen, Eisenchlorid, Eisenbromid;
- Schwefel, Schwefelsäure

nebst einigen anderen außer von ihren Entdeckern kaum verwendeten Körpern.

Außerdem bromiert man mit Bromwasserstoff,<sup>1</sup> Bromkalk, Bromkupfer, Bromphosphor, Natriumhypobromit, sowie durch Austausch von Brom

<sup>1</sup> Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure erfolgt am besten durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Brom, was noch verhältnismäßig wenig bekannt ist. Diese allen anderen Methoden ihrer Gewinnung überlegene Darstellung ist außerhalb Deutschlands patentiert. Ihre Ausführung im Laboratorium gestaltet sich folgender Art. Man leitet Wasserstoffgas in den Kolben A, welcher in einem Wasserbade steht, um ihn entsprechend anwärmen zu können. In diesen Kolben giebt man eine größere Menge Brom, von dem man mittels des Scheidetrichters, wenn man sehr große Mengen Bromwasserstoffgas darstellen will, während des Prozesses nachfüllen kann. Das mit dem Bromdampf beladene Wasserstoffgas gelangt in das Rohr C, in welchem zwei oder drei Spiralen von Platindrahtnetz liegen. Erhitzt man nun dieses Rohr durch eine

Chlor und Jod. Vielleicht ist auch das bisher nicht angewendete Zinn-  
omid geeignet, das jetzt so bequem herstellbar<sup>1</sup> ist.

### Die Beschaffenheit des Broms.

Das käufliche Brom ist niemals rein. Nach REIMANN<sup>2</sup> enthält es bis  
1% fremde Bestandteile, namentlich Bromoform.<sup>3</sup>

hinuntergestellte Flamme, so sieht man sehr bald auch im Innern desselben  
amme entstehen, während gleichzeitig das rote Gasgemisch verschwindet und zu  
farblosem Gase, dem Bromwasserstoffgas, verbrennt. Um das Zurückschlagen  
Flamme im Rohre C bis in den Kolben A mit seinen unangenehmen Folgen  
lich zu machen, sind die Platinspiralen in dasselbe gebracht. Das entstehende  
wasserstoffgas passiert sodann den Turm D, der mit Glassplittern, auf die roter

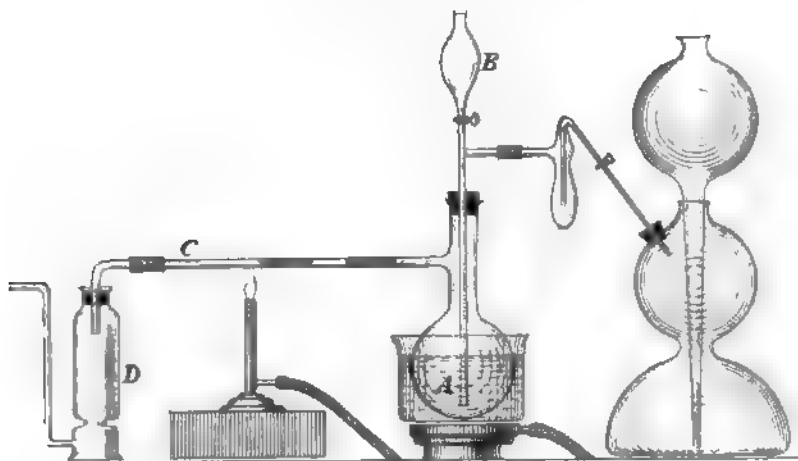


Fig. 108. Darstellung von Bromwasserstoff durch direkte Vereinigung  
von Brom und Wasserstoff.

vor geschüttet wird, gefüllt ist. Dieser dient dazu, etwaiges überschüssiges Brom  
zuhalten, das infolge zu starker Erwärmung von A mitgerissen sein könnte.  
er kann man noch eine mit geschmolzenem Bromcalcium gefüllte Trockenröhre  
alten. Stellt man den Wasserstoffgasstrom entsprechend der verdampfenden  
menge ein, so erhält man einen andauernden von Brom freien, also farblosen  
von Bromwasserstoff. Versieht man den Brenner unter dem Wasserbade mit  
Gasdruckregulator, so kann man den Apparat, wenn er erst richtig eingestellt  
gar stundenlang ohne Aufsicht lassen. Das Bromwasserstoffgas fängt man in  
r oder Eisessig u. a. w. auf, wenn es nicht als solches verwertet werden soll.  
nach MENDELJEFF (*Grundlagen der Chemie*. Petersburg 1891. S. 546) ist das  
ehe Gewicht der wässrigen Bromwasserstoffsäure je nach dem Gehalt an  
ei 15° folgendes:

Gehalt an HBr	Spez. Gew.	Gehalt an HBr	Spez. Gew.
10%	1,071	40%	1,374
20 "	1,157	50 "	1,505
30 "	1,255	60 "	1,650

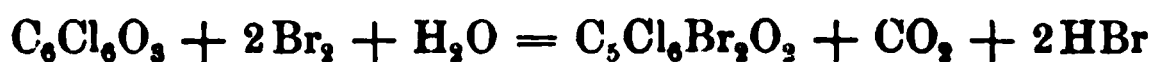
ie Darstellung der Chlorwasserstoffsäure finden wir im Abschnitt „Chlorieren“,  
Jodwasserstoffsäure im Abschnitt „Jodieren“.

*Zeitschr. f. anorgan. Chemie* 9. 365. — <sup>2</sup> B. 8. 792. — <sup>3</sup> Ann. 95. 211.

GESSNER<sup>1</sup> befreit es von seinem Chlorgehalt durch wiederholtes tüchtiges Schütteln mit destilliertem Wasser, worauf er es mit konzentrierter Schwefelsäure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Teile destilliert.

Man befreit Brom von dem in ihm enthaltenen Bromwasserstoff durch Destillation über durch Fällung gewonnenes Mangansuperoxyd oder Quecksilbersuperoxyd<sup>2</sup> und trocknet es durch Schütteln mit Schwefelsäure oder Zugabe von Phosphorpentoxyd. Stellt man aber noch weitere Ansprüche an die Reinheit, so kann man sich etwa des STASSCHEN Verfahrens<sup>3</sup> bedienen, welches ohne große Mühe es leicht kiloweise chemisch rein herzustellen erlaubt.

Trocknes Brom wirkt viel schwächer als feuchtes, was aus THOMAS'Schen Bestimmungen<sup>4</sup> leicht erklärlich ist, aus denen folgt, daß die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff im trocknen Zustande = 8440°, in Gegenwart von Wasser dagegen = 28376° ist. So teilen denn auch ZINCKE und KREUZ<sup>5</sup> mit, daß reines trockenes Brom auf Hexachlortriketon selbst bei längerem Erhitzen auf 100° nicht reagiert; läßt man es aber in Gegenwart von Wasser wirken, so macht sich sofort Kohlensäureentwicklung bemerkbar, und nach der Gleichung



erhält man Hexachlordibromacetylaceton.<sup>6</sup>

### Anwendungsweisen des Broms.

Man verwendet das Brom entweder direkt als Flüssigkeit, oder mildert seine Einwirkung dadurch, daß man es in Dampfform oder in geeigneten Lösungsmitteln gelöst mit den zu bromierenden Substanzen zusammenbringt. Weiter läßt man es auch in statu nascendi seine Wirkung äußern, und läßt man es von ungesättigten Verbindungen addieren.

Daran soll sich dann die Betrachtung von Fällen schließen, die zeigen, daß die Darstellung mancher Bromderivate besser auf einem Umwege als durch die direkte Einwirkung von Brom auf das nächstliegende Ausgangsmaterial geschieht. Denn während es oft sehr schwer hält, ja manchmal unmöglich ist, einen Körper direkt zu bromieren, läßt sich dieses mit einem ihm nahestehenden Derivat vielleicht ganz leicht ausführen. Dabei muß es sich natürlich um ein Derivat handeln, dessen nachträgliche Überführung in die eigentlich gewünschte Verbindung nicht zu schwierig ist.

So vermochte KACHLER<sup>7</sup> bei Einwirkung von Brom auf Kampforonsäure kein Bromsubstitutionsprodukt zu erhalten. Ebenso wenig erzielte HESS<sup>8</sup> einen Erfolg, als er Phosphortribromür und Brom in Anwendung brachte. Doch kam BREDT<sup>9</sup> auf indirektem Wege zu bromierten Derivaten dieser Säure, als

<sup>1</sup> B. 9. 1507. — <sup>2</sup> B. 13. 1338.

<sup>3</sup> STAS. *Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen etc.*, übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867. S. 161.

<sup>4</sup> B. 5. 770. — <sup>5</sup> B. 23. 235.

<sup>6</sup> Als weiterer Beweis, wie notwendig die Gegenwart von Wasser bei mit organischen Körpern auszuführenden Reaktionen ist, sei noch angeführt, daß nach NEF (B. 25. 367) Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Phtalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. nicht einwirkt, und ähnlich verhält sich Natrium nach BREDT bei völliger Abwesenheit von Wasser gegen manche Alkohole wie Menthol, Borneol.

<sup>7</sup> M. Ch. 9. 708. — <sup>8</sup> Dissert. Leipzig. 1892. — <sup>9</sup> Ann. 299. 143.

er sie erst ins Chlorid verwandelte, und dieses Chlorid dann mit der berechneten Brommenge so lange im Einschlußrohr auf  $120^{\circ}$  erhitzte, bis die Farbe des Broms verschwunden war. So wie Chloride lassen sich auch Ester und Silbersalze von Säuren wohl stets leichter bromieren als diese selbst.

Dieses ganz unerschöpfliche Thema der indirekten Darstellung von Körpern (siehe S. 218) hat man somit auch hier im Auge zu behalten. Man bedenke, um ein auf Bromierungen bezügliches Beispiel zu wählen, daß jede Nitrogruppe durch Reduktion und nachherige Anwendung der SANDMEYERSchen Reaktion, der wir weiterhin noch häufig begegnen werden, durch Brom ersetzt werden, wie also jede Orthonitroverbindung in die entsprechende Orthobromverbindung übergeführt werden kann, während die direkte Einwirkung von Brom auf das Ausgangsmaterial vielleicht unter keinen bisher bekannten Verhältnissen den Orthokörper liefert. Hierbei handelt es sich noch um den direkten Ersatz einer Gruppe durch das Bromatom. Aber ebenso gut kann es angebracht sein, einen Kohlenwasserstoff erst in die zugehörige Sulfosäure überzuführen, diese zu bromieren, und dann die Sulfogruppe, falls der Prozeß selbst sie nicht schon wieder entfernt hat, nach der Bromierung nachträglich abzuspalten.

### Abwägen von Brom. (Verhalten gegen Kautschuk.)

#### Entfernung von überschüssig zugesetztem Brom aus Reaktionsgemischen

#### Entfernung von Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen.

Da das genaue Abwägen des Broms eine sehr unangenehme Operation ist, wägt man lieber das ungefähr benötigte Quantum genau ab und berechnet dann auf dieses die molekularen Mengen der anderen Materialien. Statt es abzuwägen, mißt man es auch wohl in einer Bürette ab, wobei Kenntniss seines spezifischen Gewichts, welches 3,18 beträgt, Voraussetzung ist. Mit kleinen Flüssigkeitsmengen aller Art, deren genaues Gewicht man kennen will, also nicht nur mit Brom, wird man übrigens auch ganz allgemein so verfahren können, wie es FISCHER<sup>1</sup> für das Jodmethyl empfiehlt. Man läßt nämlich aus einer gewogenen kleinen Tropfflasche eine Anzahl Tropfen fließen, erfährt durch Rückwägen das Gewicht des einzelnen Tropfens, und giebt hernach die von diesen nötige Anzahl zu.

Weil Brom Kautschuk und Kork so sehr zerstört, vermeidet man dies an Apparaten, in denen analysenreine Präparate hergestellt werden sollen, gänzlich, und auch sonst möglichst. Die Vermeidung von Kautschuk u. s. w. ist aber meist nur durch Einschleifen der Apparatenteile aufeinander erreichbar, wie wir es z. B. S. 313 sehen. Auch sei an dieser Stelle gleich das weitere, was für organisch-chemische Laboratorien hinsichtlich des Kautschuk von Interesse ist, im Zusammenhange mitgeteilt.

Nach KLASON<sup>2</sup> kann man Kautschuk und Korke gegen Chlorgas und wohl auch gegen nicht übermäßig lange Einwirkung von Brom dadurch schützen, daß man sie mit Vaseline überzieht. Werden Gummistopfen mit

<sup>1</sup> B. 31. 2564. — <sup>2</sup> B. 23. 330.



diesem Mittel eingerieben, so widerstehen sie seiner Einwirkung sehr lange und behalten sogar ihre Weichheit.

Nach BUNGE<sup>1</sup> absorbieren Gummistopfen beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen.

Schließlich sei nicht übergangen, daß das Festhaften der vulkanisierten Gummischläuche an messingenen Schlauchhähnen nach längerer ununterbrochener Berührung, so daß sie ohne Zerreißen nicht mehr abgenommen werden können, nach LEVOIR seinen Grund in der Bildung von kristallisiertem Schwefelkupfer hat. Vorheriges Einreiben mit grüner Seife (nicht mit Fetten) verhindert aber dessen Bildung und damit diesen Übelstand.

Fast in allen Fällen entweicht doch bei der Einwirkung des Broms aus den organischen Körpern Bromwasserstoffgas, und bei der Leichtflüchtigkeit des Broms ist es nur, wenn man in Einschlußröhren arbeitet, zu vermeiden, daß dieses Gas Bromdampf mitreißt. Man wird deshalb im allgemeinen auf einen hierdurch herbeigeführten Verlust von mindestens 5% der in der Arbeit genommenen Brommenge rechnen müssen.

Nach beendeter Bromierung entfernt man einen etwaigen Überschuss von zugesetztem Brom durch Erwärmen, Durchleiten von Wasserdampf, Zugabe von schwefliger Säure bzw. Natriumbisulfitlösung oder Schütteln mit metallischem Quecksilber. Im letzten Falle ist zu beachten, daß, wenn es sich um eine wässrige Flüssigkeit gehandelt hat, aus der nunmehr das Bromderivat ausgeschüttelt werden soll, man nicht Äther zu diesem Zweck verwenden darf, weil in ihn das Bromquecksilber mit übergeht.

Bei allen Substitutionen durch Brom bildet sich doch Bromwasserstoff. Ist dieser der Reaktion nicht zuträglich, so sucht man ihn wohl mechanisch durch gleichzeitig durchgeleitete Luft oder Kohlensäure zu entfernen. Mit ganz anderer Zuverlässigkeit wird man aber seine Entfernung auf chemischen Wege, nämlich durch Zugabe entweder von Calciumkarbonat zum Bromierungsgemisch oder von Oxydationsmitteln wie bromsaurem Kalium, Quecksilberoxyd oder Bleioxyd erreichen, also in der Art, wie die Verwendung von Oxydationsmitteln bei Jodierungen allgemein hinsichtlich der Jodwasserstoffsäure üblich ist. Während nämlich die bei der Substitution entstehende Bromwasserstoffsäure die Substitution als solche meist nicht hindert, und daher nur selten unbedingt entfernt werden muß, ist dieses bekanntlich hinsichtlich der bei Jodierungen entstehenden Jodwasserstoffsäure nur in Ausnahmefällen nicht nötig, worüber wir bei diesen das Nähere hören werden.

Auch hat KRAFFT<sup>2</sup> durch direkte Versuche die vorzügliche Wirksamkeit der Methode erprobt. Als er bromsaures Kalium, Brom und Benzol im Verhältnis der Gleichung



zusammengab und genügend mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure, um das Kalium des bromsauren Salzes zu binden, zusetzte, war die glatt verlaufene Reaktion nach 2 Stunden beendet, und die Ausbeute

<sup>1</sup> B. 23. R. 113. — <sup>2</sup> B. 8. 1044.

Brombenzol betrug 70—80% der Theorie. Läßt man dagegen Brom und Benzol selbst im Sonnenlichte direkt aufeinander einwirken, so erreicht man gar nach achttägigem Stehen höchstens eine Ausbeute von 50% der Theorie.<sup>1</sup> Doch sei nicht unterlassen zu bemerken, daß die Methode von RAFFT hier nur als Beispiel dienen soll, indem wir sehen werden, daß man Brombenzol mit Hilfe von Bromüberträgern, deren Wirksamkeit erst nach RAFFTs Arbeit allgemein bekannt wurde, noch weit besser herstellen kann. Die Methode, an sich betrachtet, ist eine Art von Mittelding zwischen der Anwendung von Brom als solchem und Brom in statu nascendi, auf welche letztere Benutzung des Broms wir noch ausführlich zurückkommen.

Eine ganz andere Art der Entfernung von Bromwasserstoffsäure ist die erwähnte zuerst in patentierten Verfahren empfohlene Methode, in die zu bromierende Flüssigkeit Marmorstücke zu geben, worüber wir außer bei der Bromwasserstoffsäure noch ausführliches bei der Chlorwasserstoffsäure hören.

### Einwirkung flüssigen Broms.

JACOBSEN<sup>2</sup> löste z. B. Metatoluylsäure direkt in viel überschüssigem Brom, dunstete nach 12 Stunden dessen Überschufs ab, brachte den Rückstand mit Calciumkarbonat in Lösung und erhielt durch Ausfällen mit Salzsäure 2 Monobrommetatoluylsäuren.

Furil wird in Chloroformlösung selbst beim Kochen von Chlor oder Brom nicht angegriffen; als FISCHER<sup>3</sup> dagegen 1 Teil Furil in etwa 40 Teilen gekühltem Brom löste, erhielt er ein Additionsprodukt von der Formel  $\text{H}_8\text{Br}_8\text{O}_4$ .

PAAL<sup>4</sup> trug Phenylmethylfurfuran in überschüssiges Brom ein, dessen Temperatur so niedrig gehalten wurde, daß stets ein Teil von ihm gefroren ab. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Stehen an der Luft alsdann in Brom und Bromwasserstoff befreit war, erwies es sich nach dem Umkristallisieren als Bromphenylmethylfurfurantetrabromid  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}_4\text{O}$ .

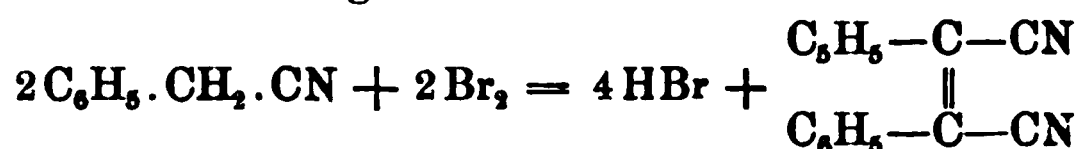
Da Brom bereits bei 58° siedet, wird man häufig in die Lage kommen, damit demselben in Einschlußröhren zu arbeiten. So erhielt DIEHL,<sup>5</sup> als er Anthrachinon mit Brom im Einschlußrohr auf 350° erhitze, unter starker Abkühlung Pentabromanthrachinon.

Sein Vereinigungsbestreben ist aber öfters so groß, daß man es zu erhitzten Körpern fließen lassen kann, mit welchen es sich rascher verbindet, als seine Verflüchtigung eintritt. So ließ es GREIFF<sup>6</sup> in auf 170° erhitztes Orthonitrotoluol eintröpfeln. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure trat eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugte, als der Prozeß bei Anwendung von 200 g Material keine weitere äußere Wärmezufuhr erforderte. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze mit kohlensaurem Natrium behandelt. Hierin schieden hernach aus dieser Lösung die durch Umlagerung entstandene Bromanthranilsäure ab. Auch REIMER erzielte, als er Benzylcyanid im

<sup>1</sup> B. 18. 606. — <sup>2</sup> B. 14. 2351. — <sup>3</sup> B. 13. 1338. — <sup>4</sup> B. 17. 2760.

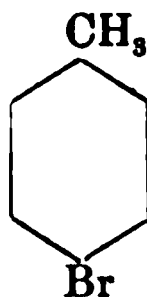
<sup>5</sup> B. 11. 182. — <sup>6</sup> B. 13. 288.

Kolben auf 170° erhitzte und Brom langsam zugab, eine heftige Einwirkung, indem sich nach der Gleichung

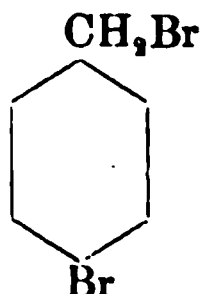


Dicyanstilben bildete, und BISCHOFF<sup>1</sup> schmolz 15 g Äthylbernsteinsäure in einem Kölbchen und ließ unter allmählicher Steigerung der Temperatur 200° aus einem Kapillartrichter 16 g Brom zwecks erfolgreicher Bromierung zufließen.

Das Orthoxylylenbromid, jene so außerordentlich umsetzungsfähige an das Äthylenbromid erinnernde — Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ , deren Dämpfe aber im Gegensatz zu diesem die Schleimhäute sehr angreifen, hält man nach PERKIN<sup>2</sup> am besten so, daß man 50 g Orthoxylol im Wasserbad bis auf 125—130°, aber nicht höher, in einem mit Rückflußkühler versehenen großen Kolben erhitzt, und langsam 160 g Brom zufließen läßt. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt 24 Stunden in einem Becherglase stehen gelassen, dann wird die Krystallmasse auf einem Thonteller ausgebreitet. Ausbeute 85—90 g, die aus Chloroform umkrystallisiert werden. Als SCHRAMM<sup>3</sup> Brom auf geschmolzenes Parabromtoluol



im Verhältnis der Molekulargewichte einwirken ließ, erhielt er Parabenzylbromid



in fast quantitativer Ausbeute.

KRAFFT und BEDDIES<sup>4</sup> fanden, daß die Einwirkung des freien Broms auf hochmolekulare Fettsäuren, wenn man sie im Einschlußrohr bei 130—140° sich vollziehen läßt, sich in einer im Verhältnis zum gewöhnlichen Verlaufe von Substitutionsvorgängen sehr eigentümlichen und unerwarteten Weise, die Wiedergabe aber hier zu weit führen würde, vollzieht. Wenn das auch eine sehr seltene Ausnahme ist, soll es dennoch nicht unerwähnt bleiben für den Fall, daß man auf ähnliche Ausnahmen stößt.

Kann sich beim Bromieren einer Flüssigkeit das in Berührung mit der Flüssigkeit selbstentzündliche Monobromacetylen bilden, wodurch Explosion und Zerstörung der Apparate eintreten pflegt, so muß während der Reaktion ein starker indifferenten Gasstrom durch die Gefäße geleitet werden.

<sup>1</sup> B. 24. 2015. — <sup>2</sup> J. B. 1888. 863.

<sup>3</sup> B. 17. 2922. — <sup>4</sup> B. 25. 488.

### Brom in Dampfform.

Die sehr gemilderte Form der Einwirkung des Broms ist seine Ver-  
g in Dampfform. Man bringt zu dem Zweck die zu bromierende  
z neben das Brom unter eine Glasglocke. Diese Methode ist von  
T<sup>1</sup> für die Darstellung der Brombenzoesäure bereits im Jahre 1836  
let worden, weil die direkte Einwirkung des Broms auf trockenes  
aures Silber zu heftig ist. Läßt man diese beiden Körper 24 Stunden  
nander stehen, so zieht hernach Alkohol die Brombenzoesäure aus,  
l Bromsilber zurückbleibt.

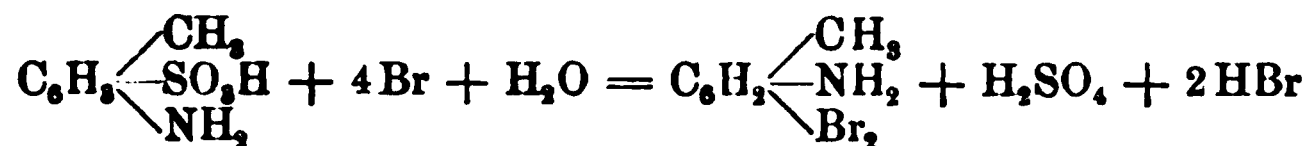
rsuche KEKULÉS,<sup>2</sup> in derselben Weise zur Brombernsteinsäure zu  
1, hatten keinen Erfolg; es bildet sich wohl auch hier Bromsilber,  
rich Auskochen mit Wasser erhält man aus dem Gemisch nur un-  
rte Bernsteinsäure zurück.

UNDER und TOLLENS<sup>3</sup> verfahren zur Überführung von Allylalkohol  
ompropylalkohol (also zur Addition von Brom an eine ungesättigte  
lung), zur Vermeidung der überaus heftigen direkten Wirkung des  
auf den Allylalkohol so, daß sie eine Glasglocke umgekehrt in einen  
it Wasser gefüllten Eimer brachten. In diese gossen sie 180 g Allyl-  
und stellten dann eine flache Schale mit 400 g Brom hinein



ocke blieb mit einer abgeschliffenen Glasscheibe bedeckt an einem  
Orte sich selbst überlassen, bis die Vereinigung stattgefunden  
und der Inhalt des Bromgefäßes sich ohne Reaktion mit dem Inhalt  
ocke mischen liefs. Die 180 g Ausgangsmaterial lieferten ihnen so  
er nötigen Reinigung 190 g bei 210—214° siedenden Dibrompropyl-  
Die gleiche Methode seiner Darstellung haben genau 20 Jahre  
BUCHNER und PAPENDIECK<sup>4</sup> benutzt, wobei sie molekulare Mengen  
aterialien aufeinander wirken liessen. Aber sie reinigten ihr Rohpro-  
urch direkte Destillation im Vakuum, eine inzwischen so bequem aus-  
gewordene Methode, und sie erhielten aus 500 g Allylalkohol jetzt  
bei 115—125° unter 13 mm Druck siedenden Dibrompropylalkohol  
74,5% der Theorie.

CHMANN<sup>5</sup> teilt mit, daß die Paraamidometatoluolsulfosäure, wenn sie  
Mol. Brom zusammengebracht wird, völlig nach der Gleichung

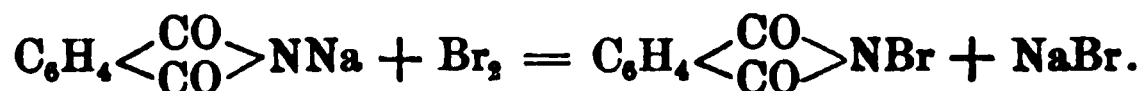


omtoluidin und Schwefelsäure zerfällt. Anwendung von mehr Brom  
ur Entstehung von Tribromtoluidin. Wird aber nur 1 Mol. Brom  
Säure zusammengebracht, so gelingt es die Bromparaamidometa-

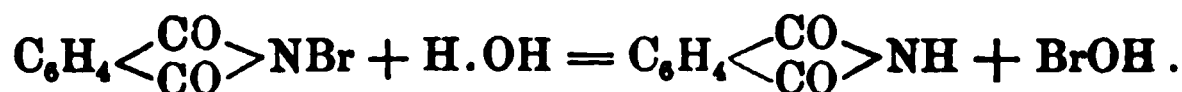
lfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  zu erhalten, wenn man dieses eine Molekül  
mdampf in die kalte wässrige Lösung der Amidosäure leitet. Zwar

<sup>1</sup> *pr. Ch.* 8. 258. — <sup>2</sup> *Ann.* 117. 122. — <sup>3</sup> *Ann.* 167. 224.  
<sup>4</sup> *Ann.* 273. 232. — <sup>5</sup> *Ann.* 173. 209.

wird unter gutem Umrühren in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 217 Brom und 20 Liter Wasser einfließen gelassen



Das direkt abgeschiedene Bromphthalimid wird abfiltriert, mit Eiswasser ausgewaschen, und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus indifferenten Lösungsmitteln kann es umkrystallisiert werden. Viel Wasser, namentlich warmes, zersetzt es unter Rückbildung von Phthalimid und Entstehen unterbromiger Säure



AUWERS und BÜTTNER<sup>1</sup> ließen auf 10 g Saligenin, das in einem halben Liter Wasser gelöst war, bei niedriger Temperatur Bromwasser wirken, in die zu dieser Lösung eine Lösung von 13 g Brom in etwa 2 Liter Wasser unter Wasserkühlung zufließen ließen. In geringer Menge bildete sich bromsaligenin, von dem abfiltriert wurde, worauf Äther der Flüssigkeit

Monobromsaligenin  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  (1) (3) (4) entzog. Läßt man statt des einen Moleküls Brom zwei Moleküle Brom in gleicher Weise einwirken, so erhält

Dibromsaligenin  $\text{C}_6\text{H}_2\begin{matrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{matrix}$  (1) (3) (4) (5).

Läßt man Bromwasser bei einer Temperatur von etwa 60° einwirken, so entsteht Tribromphenolbrom in einer Ausbeute von 90%, macht sich statt einer einfachen Substitution eine tiefer eingreifende Wirkung bemerkbar. Dieses braucht aber bei widerstandsfähigerem Ausgangsmaterial nicht der Fall zu sein, so teilt FISCHER<sup>2</sup> mit, daß wenn man fein gepulvertes Dibrompyvureid mit der zwanzigfachen Menge Bromwasser auf dem Wasserbade erwärmt, es bald in Tribrompyvurin übergeht, das sich beim Erkalten ausscheidet. Ausbeute 120% des Ausgangsmaterials. Viele Körper lassen sich in dieser Art einfach in Wasser aufschwemmen und durch Zusatz von Brom bromieren. Es sei hier, wo sich zum ersten Male Gelegenheit bietet, gleich erwähnt, daß derartige Reaktionen, bei denen also feste Körper in einer Flüssigkeit schwimmen, die mit dem betreffenden Reagens sich setzen sollen, durch Schüttelmaschinen in ihrem Verlauf ganz wesentlich beschleunigt, und in ihrer Ausbeute verbessert werden, indem die Einwirkung eine viel vollkommenere werden muß.

CLAUS<sup>3</sup> giebt an, daß man die drei Chlorbenzoesäuren, die sich bei der Einwirkung von Brom recht verschieden verhalten, leicht in ihre Substitutionsprodukte überführt, wenn man die heiße Lösung ihrer Silber Salze mit Bromwasser versetzt. Dabei fällt die Orthochlorbrombenzoesäure aus, während die Orthochlorbenzoesäure selbst auch bei längerem Erhitzen in einem Einschlußrohr vom Brom so gut wie gar nicht verändert wird — zu heissen, wässrigen Lösung des orthochlorbenzoesauren Silbers nach Zugabe von Brom beim Erkalten sofort in Krystallen aus.

<sup>1</sup> Ann. 302. 188. — <sup>2</sup> Ann. 239. 189. — <sup>3</sup> B. 5. 656.

Ja in manchen Fällen scheint wässriges Brom allein zum Ziele zu führen. So wird nach CLAUS<sup>1</sup> die o-Brom-p-toluylsäure weder in Eisessig noch in Chloroformlösung, auch nicht unter Zuhilfenahme der verschiedensten Bromüberträger und des Erwärmens im Wasserbade weiter bromiert. Aber mit Wasser und Brom im Einschlußrohr 4—5 Stunden auf 90—95° erhitzt, geht sie in eine Dibromtoluylsäure über, deren beide Bromatome in der Parastellung stehen, ohne daß Isomere gebildet werden. Schon früher hatte REN<sup>2</sup> gefunden, daß die o-Brombenzoesäure ebenfalls nur auf diesem Wege sich weiter bromieren läßt, daß für diese Säure aber ein eintägiges Erhitzen auf 150—160° nötig ist. Ja p-Brombenzoesäure geht erst durch 10stündiges Erhitzen auf 200° vollständig ins Biderivat über, während nach zweitägigem Erhitzen auf 180° noch kaum eine Einwirkung wahrnehmbar ist.

### Brom in Lösungsmitteln.

Zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung des Broms löst oder verdünnt man es — abgesehen vom bereits besprochenen Wasser — in und mit folgenden Solventien:

Äther, Alkohol.

Bromkaliumlösung, Bromwasserstoffsäure.

Chloroform.

Eisessig, Essigester.

Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäure.

Tetrabromkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff

oder mit Mischungen von diesen. Die Wahl des Lösungsmittels ist durchaus nicht immer gleichgültig, worauf im Anschluß an Seite 135 von vornherein nochmals hingewiesen sei.

Aus dem gleichen die Reaktion mildernden Grunde löst man auch die der Einwirkung des Broms zu unterwerfenden Substanzen in für diese passend gewählten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, und man verfährt für gewöhnlich so, daß man das gelöste Brom zur gelösten Substanz tropfen läßt oder den umgekehrten Weg einschlägt.

SPITZER<sup>3</sup> löste 2,466 g Pentamethylphloroglucin in 23 g absolutem Methylalkohol, ließ unter Kühlung langsam 2,316 g Brom zufließen und bekam so Monobrompentamethylphloroglucin.

Äthylalkohol kann man aber als Verdünnungsmittel nur dann verwenden, wenn Brom viel schneller auf die gelöste Substanz als auf ihn einwirkt. So verdünnte WALLACH 1 Volum Terpen mit 4 Volum Alkohol und 4 Volum Äther und gab allmählich 0,7 Teile Brom zu. Das entstehende Tetrabromid ist in Alkohol fast unlöslich, während er reichlich von den öligen Nebenprodukten löst, die sich stets gleichzeitig bilden.

CIAMICIAN und SILBER<sup>4</sup> gelang die Herstellung von Tetrabrompyrrol, abgesehen von sonstigen Methoden auch mittels unterbromigsauren Natriums (welche Methode zum Tetrachlorpyrrol führt), nicht, und der Körper blieb lange überhaupt unbekannt. Schließlich wurde dann gefunden, daß er mit

<sup>1</sup> Ann. 265. 372. — <sup>2</sup> Ann. 266. 207.

<sup>3</sup> M. Ch. 10. 110. — <sup>4</sup> B. 17. 1743 und 18. 1763.



Leichtigkeit und ohne Bildung von Zwischenprodukten in vorzüglicher Ausbeute entsteht, wenn man Brom direkt in alkoholischer Lösung auf Pyrrol wirken läßt, wobei man nur einen Überschufs an Brom<sup>1</sup> zu vermeiden hat. Man versetzt daher zur Darstellung des Tetrabrompyrrols eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 1 Teil Pyrrol in 30 Teilen Alkohol mit 6 Teilen Brom, verdünnt die Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Wasser, giebt so viel Natronlauge zu, daß das abgeschiedene Tetrabrompyrrol wieder gelöst wird, und fällt nun die filtrierte klare Lösung mit schwefliger Säure. Pyrrolkarbonsäuren verhalten sich dem Pyrrol ganz entsprechend. Die größere Beständigkeit der Alkylpyrrole macht es bei ihnen möglich, sogar wässrige Lösungen statt alkoholischer anzuwenden, und so wurde lange vor dieser bequemen Darstellung des Tetrabrompyrrols bereits von BELL<sup>2</sup> das Tetrabromäthylpyrrol erhalten. Immer wieder sehen wir, von welcher Wichtigkeit die Anwendung des richtigen Lösungsmittels ist. Hier genügt also einfach die mildernde Wirkung des Alkohols zur mühelosen Darstellung von Körpern, die in wässriger Lösung nicht oder kaum und selbst auf Umwegen nicht erhaltbar sind.

Zufolge eines anderen Patentes werden 50 kg fein gepulvertes Dioxy- $\beta$ -methylcumarinsäureanhydrid<sup>3</sup> in 200 kg Alkohol<sup>4</sup> suspendiert und unter Umrühren 83 kg Brom allmählich zufließen gelassen. Die Masse erwärmt sich und erstarrt, nachdem ungefähr die Hälfte Brom eingetragen ist, zu einem dicken Brei. Ist alles Brom zugegeben, so erwärmt man ca. 1 Stunde auf 60°, gießt die Masse in 1500 Liter kaltes Wasser, und filtriert nach einigem Stehen das abgeschiedene Dibromprodukt ab.

KRONFELD<sup>5</sup> fand, daß salzsaures Amidonaphtochinonimid in wässriger Lösung am besten durch eine Lösung von Brom in Bromkalium in einen gebromten Körper übergeführt wird.

BAMBERGER<sup>6</sup> kam folgender Art zum Diazobenzolperbromid. In eine aus 500 g Anilin dargestellte, sehr gut gekühlte Diazobenzollösung wurden unter stetem Umrühren und unter sorgfältiger Kühlung 1485 g Brom, in Bromkalium gelöst, eingetragen. Die Bromlösung enthielt auf je 720 g Wasser und 360 g Bromkalium 600 g Brom. Die zunächst ausfallenden Flocken verwandeln sich bald in eine halbfeste, dunkelrote, gegen Ende der Operation am Boden angesammelte Masse. Es genügt nicht, wie auch von anderer Seite<sup>7</sup> beobachtet worden ist, die theoretische Menge Brom, also 1290 g, zuzusetzen, da unter diesen Umständen ein relativ großer Teil des Diazobenzols der Reaktion entgeht. Andererseits ist nicht empfehlenswert, auch die letzten Spuren desselben noch in das Perbromid überführen zu wollen, da hierzu anscheinend ein sehr beträchtlicher Bromüberschufs nötig wäre.

Verwendet man Chloroform als Lösungsmittel, so kann der nicht seltene Gehalt desselben an Alkohol störend sein, indem er zur Entstehung sauerstoffhaltiger Körper aus sauerstofffreien<sup>8</sup> Veranlassung giebt.

<sup>1</sup> D. R.-P. 38423. — <sup>2</sup> B. 11. 1812.

<sup>3</sup> B. 16. 2127. — <sup>4</sup> D. R.-P. 52927.

<sup>5</sup> B. 17. 716. — <sup>6</sup> B. 27. 1275.

<sup>7</sup> B. 25. 3338. — <sup>8</sup> Ann. 285. 166.



Während sich bei der Bromierung des p-Oxybenzaldehyds auf wässrigen  
 Wege ausschließlich das Dibromsubstitutionsprodukt  $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CHO} (1) \\ \text{Br} (3) \\ \text{OH} (4) \\ \text{Br} (5) \end{matrix}$  bildet,  
 gelingt die Darstellung des Monosubstitutionsproduktes  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHO} (1) \\ \text{Br} (3) \\ \text{OH} (4) \end{matrix}$  be

Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Man löst dazu nach PAAL<sup>1</sup>  
 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in dem 15fachen Gewicht Chloroform unter Er  
 wärmen, kühlt die Lösung ab, wobei etwas Aldehyd auskrystallisiert, und  
 giebt nun die berechnete Menge Brom in Chloroform gelöst in kleinen An  
 teilen unter Schütteln und Kühlen zu. Das sich anfänglich ölig abscheidende  
 Produkt geht allmählich unter Entwicklung von Bromwasserstoff in Krystalle  
 des Bromoxyaldehyds über.

Die Leichtflüchtigkeit des Broms und der Lösungsmittel wird, wie bei  
 Verwendung vom Brom selbst, häufig Einschlussröhren nötig machen. So  
 erhitzte BISCHOFF<sup>2</sup> 36 g Äthylbernsteinsäureanhydrid mit 40 g Chloroform  
 und 46 g Brom in solchen Röhren 5 Stunden auf 130—140°, nach welcher  
 Zeit die Farbe des Broms verschwunden war. Hierauf wurde der Brom  
 wasserstoff im Vakuum weggesogen und das Chloroform aus dem Wasser  
 bade abdestilliert. Zurückblieb Bromäthylbernsteinsäureanhydrid.

Die beste Ausbeute an Bromanil erhält man, wenn man nach GRÄBE<sup>3</sup>  
 und WELTNER<sup>3</sup> 10 g gepulvertes Paraphenylendiamin in 40 ccm Eisessig  
 löst, wobei man etwas erwärmen kann, und dann diese Lösung nach dem  
 Erkalten zu 40 ccm Brom, welches sich in einem Kölbchen befindet, das  
 durch Wasser gekühlt wird, fließen läßt. Man giebt sie ganz allmählich  
 hinzu, damit so wenig Bromdämpfe wie möglich entweichen. Die bald fest  
 werdende Masse rührt man von Zeit zu Zeit um, läßt über Nacht stehen  
 und erwärmt den anderen Tag so lange auf dem Wasserbade, bis die Ent  
 wicklung von Bromwasserstoff und das Entweichen des geringen Über  
 schusses an Brom beendet ist. Jetzt giebt man Wasser zu, und nach  
 kurzem Erwärmen mit diesem wäscht man aus. Das so erhaltene Produkt  
 wird durch Oxydation mit Salpetersäure schliesslich in Bromanil übergeführt  
 (siehe im Kapitel „Oxydation“). Ausbeute 30—32 g Bromanil.

Tetrabromphenolphthalein<sup>4</sup> entsteht durch Zugabe eines Gemisches von  
 10 Teilen Brom mit 10 Teilen Eisessig, welches man langsam zur siedenden  
 Lösung von 5 Teilen Phthalein in 20 Teilen Alkohol fließen läßt. Beim Er  
 kalten krystallisieren etwa 7,5 Teile der Tetrabromverbindung aus. Der Res  
 kann aus der Mutterlauge durch Abdampfen gewonnen werden.

BÖTTINGER<sup>5</sup> fand es zweckmässig, die Bromierung der Anhydropyrogallol  
 propionsäure in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform vorzunehmen.  
 Die Reaktion führt zur dreifach und fünffach gebromten Säure.

Als gute Darstellung<sup>6</sup> des Tribromresorcins wird empfohlen, die Lösungen  
 von 50 g Resorcin in 2 Liter Wasser und von 72 ccm Brom in 1 Liter

<sup>1</sup> B. 28. 2409. — <sup>2</sup> B. 24. 2016. — <sup>3</sup> Ann. 263. 32. — <sup>4</sup> Ann. 202. 78.

<sup>5</sup> B. 16. 2411. — <sup>6</sup> M. Ch. 4. 227.

Salpetersäure zu mischen, und den entstandenen Niederschlag hernach am verdünntem Alkohol umzukrystallisieren.

Ein besonders brauchbares Lösungsmittel für Bromierungszwecke ist, wie WOLFF<sup>1</sup> gefunden, die Salzsäure.

Giebt man zu einer einige Grade unter Null abgekühlten Lösung von 3 Teilen Lävulinsäure in 12 Teilen konzentrierter Salzsäure tropfenweise 4 Teile Brom und sorgt durch stetes Umschütteln des Gefäßes dafür, daß das Brom sofort in Lösung geht, läßt die Flüssigkeit sodann bis zur völligen Entfärbung bei niederer Temperatur stehen, gießt dieselbe in viel kaltes Wasser und filtriert von eventuell ausgeschiedener Dibromlävulinsäure ab, so geht beim Ausschütteln mit Äther in diesen Monobromlävulinsäure über. Sie ist zu ihrer Reinigung aus viel siedendem Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren. Bedient man sich an Stelle der konzentrierten Salzsäure als Lösungsmittel des Äthers oder Chloroforms, so geht die Reaktion stets zu weit und führt fast ausschließlich zur Bildung von Dibromlävulinsäure.

GANS gelang es im Anschlusse daran, durch Bromieren der Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung — 1 Teil Säure vom Siedepunkt 165° bis 170° und 4 Teilen konzentrierte Salzsäure — bei etwa 12—15° die bis dahin vergeblich gesuchte Monobrombrenztraubensäure darzustellen. Aber auch zur Gewinnung von Dibrombrenztraubensäure scheint das Verfahren das beste zu sein. Man hat für diesen Zweck nur nötig, die berechnete Menge Brom bei 30—35° zur Einwirkung kommen zu lassen.

MICHAEL<sup>2</sup> zeigte, daß, wenn man 1 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Brom und etwas Schwefelkohlenstoff in völlig trockenem Zustande am Rückflußkühler erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, man bis 90% der theoretischen Menge an Monobromessigsäure erhält. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure erfordert hier wie also bei allen Bromierungen die Anwendung von Brom in geringem Überschufs (ca. 5%).

Für die Homologen der Essigsäure ist dies Verfahren nicht anwendbar. Dagegen fand MICHAEL,<sup>3</sup> daß deren Chloride nach dieser Methode bromiert werden können (siehe weiterhin die VOLHARDSche Methode, die auf Gegenwart von Phosphor beruht). Man erhitzt das Chlorid zu dem Zweck mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das bromierte Derivat zu bilden, und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit Rückflußkühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung. Brom und Schwefelkohlenstoff müssen auch hier gut trocken sein. Durch Eingießen des bromierten Chlorids in Wasser erhält man die Säure, in Alkohol den entsprechenden bromierten Ester. MICHAEL bromierte nach der Methode z. B. 200 g Buttersäurechlorid in etwa 10 Stunden, und erhielt schließlich nahezu die berechnete Menge Brombuttersäureester.

### Verschiedenheit der Erfolge je nach den angewandten Lösungsmitteln.

Die sich anreihenden Mitteilungen sollen weitere Beläge für die Abhängigkeit vieler Reaktionen vom angewandten Lösungsmittel sein.

<sup>1</sup> Ann. 264. 233. — <sup>2</sup> B. 10. 1823. — <sup>3</sup> Am. Ch. 5. 203.

Bei seinen Versuchen, Aldehyd zu bromieren, fand PINNER,<sup>1</sup> daß, wenn man ihn in Form von Paraldehyd mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorbleisublimat mischt, sich keine analysierbaren Substanzen gewinnen lassen, wohl aber solche erhalten werden, wenn man den Paraldehyd mit etwas mehr als seinem doppelten Gewicht Essigester verdünnt. Er kam so zum Dibrom- und Tribromaldehyd.

Kocht man nach SCHUNK und RÖMER<sup>2</sup> Flavopurpurin mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so tritt keine Reaktion ein. Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten Nadeln von Tribromflavopurpurin.

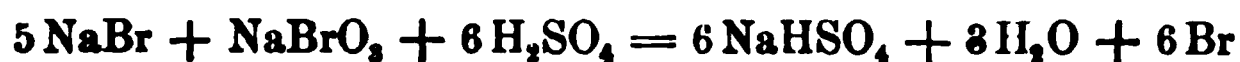
HANTZSCH und MAI<sup>3</sup> fanden, daß man p-Bromphenol in einer Ausbeute von mindestens 85% der Theorie erhält, wenn man in Schwefelkohlenstofflösung bromiert, während die bis dahin übliche Methode, die Eisessig verwendete, weit schlechtere Ausbeuten liefert.

Wie sehr verschieden derselbe Körper vom Brom je nach den Lösungsmitteln angegriffen werden kann, mag noch folgende Mitteilung von BAEYER und BLOEM<sup>4</sup> zeigen. Das Acetylamidoderivat des Acetophenons liefert in Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung<sup>5</sup> vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an zwei Stellen, im Kern und in der Seitenkette, statt, und man erhält das Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon



### Brom in statu nascendi.

Will man Brom in statu nascendi zur Einwirkung bringen, so giebt man zur Lösung des betreffenden Körpers bromsaures Salz und Bromwasserstoffsäure, oder Natriumbromid und Natriumbromat und setzt schließlich die nach der Gleichung



notwendige Menge Schwefelsäure<sup>6</sup> zu. Oder endlich löst man Brom in Natronlauge (Kalilauge), und säuert hernach diese Lösung an, worauf das aus dem Natriumbromid wieder freigemachte Brom ebenfalls in statu nascendi zur Einwirkung gelangt.

HEINICHEN<sup>7</sup> konnte bei der Darstellung der Dibromsulfanilsäure, wozu er teils von der Sulfanilsäure selbst, teils von deren Bariumsalz ausging, nur dann er mit Brom in statu nascendi arbeitete, die Bildung von Tribromanilin, welche beim Entstehen die anderen von ihm angewandten Methoden veranlaßten, zu vermeiden. Zu dem Zweck verwendet er entweder eine frisch bereitete Lösung von Brom in Natronlauge, die er verdünnt der mit der nötigen Menge Salzsäure vermischten Sulfanilsäure langsam zutröpfelt, oder bromsaures Salz, indem er der Sulfanilsäure die entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure zusetzt. Er löste z. B. 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heißem

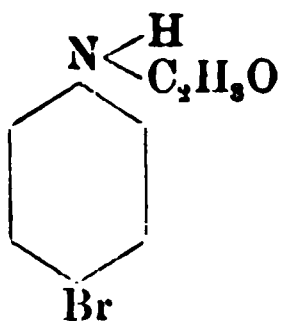
<sup>1</sup> Ann. 209. 48. — <sup>2</sup> B. 10. 1823. — <sup>3</sup> B. 28. 978. — <sup>4</sup> B. 17. 996.

<sup>5</sup> M. Ch. 10. 813. — <sup>6</sup> D. R.-P. 26642. — <sup>7</sup> Ann. 253. 269.

Wasser und gab 37,6 g einer 43prozentigen Bromwasserstoffsäure zu. Diese Mischung wurde unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g  $\text{KBrO}_3$  in 250 ccm Wasser einlaufen gelassen. Dauer der Bromierung 30 Minuten. Ausbeute 90%; bei Anwendung der Lösung von Brom in Natronlauge erhielt er sogar 95%.

Natürlich vermag Brom in statu nascendi auch oxydierend zu wirken, indem durch Wasserzersetzung in Gegenwart der oxydierbaren Substanzen  $\text{H}_2\text{O} + \text{Br} = 2\text{HBr} + \text{O}$  Oxydation an Stelle von Bromierung eintritt. So teilt VAUBEL<sup>1</sup> mit, daß naszierendes Brom Brenzkatechin und Hydrochinon oxydiert, während Resorcin bei dessen Einwirkung 3 Atome Brom aufnimmt. Wir sehen hier den großen Einfluß der Stellungsisomerie auf den Verlauf einer Arbeitsmethode. Unter Bedingungen, unter welchen die Ortho- und Paraverbindung oxydiert werden, wird die Metaverbindung bromiert.

Fügt man nach SLOSSON<sup>2</sup> bei 0° eine alkalische Hypobromitlösung, bestehend aus 14—18 g Kaliumhydroxyd, 140—180 g Wasser und 16 g Brom, zu einer gesättigten wässerigen Lösung von Acetanilid, so bleibt die Flüssigkeit auch längere Zeit klar, es findet keine Reaktion statt. Säuert man aber mit verdünnter Essigsäure an, so wird Acetparabromanilid



in quantitativer Ausbeute niedergeschlagen.

PRAGER<sup>3</sup> rührte 100 g  $\alpha$ -Acetnaphtalid  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  mit Wasser an, setzte eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge von 30% zu, und fügte zur Mischung allmählich 75 g Salzsäure von 26% zu. Während des Zusatzes der Salzsäure wurden durch Rühren mit einem Pistill die sich bildenden Klümpchen zerdrückt. Hierauf ward der schwach gelbe Brei abgesogen, mit Wasser ausgekocht, und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf die Ausbeute an krystallisiertem Bromacetnaphtalid  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  wenig zu wünschen übrig ließ.

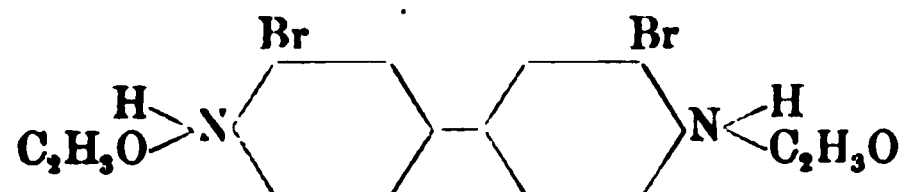
Die oxydierende Wirkung des naszierenden Broms kann sich natürlich bei mancherlei Reaktionen sehr störend erweisen. Auch in solchen Fällen mag dann die Benutzung nahestehender Derivate häufig diese Schwierigkeiten beseitigen können, wie folgendes Patent lehrt. Es schließt sich gewissermaßen an die SLOSSONsche Bromierung des Acetanilids und PRAGERsche Bromierung des Acetnaphtalids an. Hier muß man ja auch durch Verseifung des Acetylprodukts quantitativ Parabromanilin und Bromnaphthylamin erhalten, welches wohl die beste Methode zu deren Darstellung sein wird.

Will man mittels naszierenden Broms (natürlich auch Chlors) Amidbasen bromieren (chlorieren), so sind die Erfolge durch die gleichzeitige Oxydationswirkung unerfreuliche, heißt es daher auch in diesem Patente.<sup>4</sup> Das ändert sich aber, wenn man statt vom Amidkörper von einem Acetyl-derivat ausgeht, das man hernach verseift.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 48. 75. — <sup>2</sup> B. 28. 3266. — <sup>3</sup> B. 18. 2159. — <sup>4</sup> D. R.-P. 97101.

Man kommt dann mit der theoretischen Menge, also 2 Mol. Brom oder  $\text{Br}_2$  aus, und zwar tritt das Halogen dem Patent zufolge in die Ortho-  
 lung zu den Amidogruppen, während SLOSSON Parabromanilin erhielt.

So ist die Darstellung von Dibrombenzidin folgende: 26,8 kg Diacet-  
 zidin werden in 55 kg Schwefelsäure von  $66^\circ \text{B.}$  gelöst und durch Aus-  
 fällen in 400 Liter Wasser in feiner Suspension erhalten.



dieselbe läßt man unter Kühlung und stetem Rühren 300 Liter einer  
 terbromigsauren Natronlösung, die im Liter 160 g aktives Brom ent-  
 hält, einfließen. Gleich beim Beginn der Reaktion tritt Tiefschwarzfärbung  
 auf, und das Endprodukt der Reaktion stellt einen fast schwarzen Nieder-  
 schlag dar.

Zur Reinigung kocht man ihn nach dem Filtrieren einige Zeit mit ver-  
 dünnter Sodalösung, die alles anhaftende Brom aufnimmt, und erhält so die  
 reine Acetylbase als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver. Zur Ver-  
 flüchtigung kocht man 1 Gewichtsteil des Diacetylderivates 12—15 Stunden mit  
 3 Teilen 35prozentiger Salzsäure, oder besser 1 Teil Acetylverbindung  
 : ungefähr der doppelten Menge 50prozentiger Schwefelsäure. Die freie  
 Base ist nicht luftbeständig, ihre salzsauren und schwefelsauren Salze sind  
 im Gegensatz zu denen des Benzidins in heißem Wasser leicht löslich.

### Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen.

Von MICHAEL<sup>1</sup> rühren die folgenden Allgemeinbemerkungen über die  
 Ausführung von Bromadditionen her, die wir als wertvolle Fingerzeige für  
 die Halogenadditionen hier wiedergeben.

Die Bromaddition an ungesättigte Körper wurde zuerst durch Stehen-  
 lassen der Substanz in einer Atmosphäre von Brom, bis dieselbe um die  
 berechnete Gewichtsmenge zugenommen hatte, ausgeführt. Dies liefert jedoch  
 nicht sehr reine Produkte. Hierfür haben wir das Beispiel des  
 Brompropylalkohols (S. 287) schon kennen gelernt. Später versuchte man,  
 die zu bromierende Substanz in einem Mittel zu lösen, das unter den an-  
 gewandten Bedingungen vom Halogen nicht oder schwierig angegriffen wird,  
 und im Falle die Addition sich nicht im Tageslicht vollzog, sie in Ein-  
 schmelzröhren bei höherer Temperatur vorzunehmen gestattete. Dieses Ver-  
 fahren läßt sich nun nach MICHAEL in zweifacher Art modifizieren. Zunächst  
 ist das Prinzip des Lösens nur dann richtig, wenn der betreffende Körper  
 wenigstens leicht löslich ist. Anderenfalls sollte man es nicht versuchen, den-  
 selben aufzulösen, sondern nach einem Mittel suchen, worin das Additions-  
 produkt löslich ist. Der Vorgang besteht in diesem Falle darin, daß ein  
 kleiner Teil der Substanz sich auflöst. Es findet eine Addition statt und  
 dann gehen darauf folgend Lösung und Addition vor sich, bis man eine Lö-

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 52. 291.

sung des Additionsproduktes bekommt. Weiter ist es ein Irrtum, die Addition, falls sie sich nicht im zerstreuten Tageslicht vollzieht, bei niedriger Temperatur vorzunehmen, da sie in fast allen solchen Fällen durch Bestrahlung gelingt. Dieses letztere Verfahren bietet auch den gewöhnlich zu veranschlagenden Vorteil, daß man beliebig große Mengen auf einmal in Arbeit nehmen und den Vorgang statt im Einschluß in einer Stöpselflasche vollziehen lassen kann, sowie daß man ein reineres Produkt gewinnt. Diese seine Anschauungen hat er durch zahlreiche Beispiele belegt, von denen wir einige hier anreihen.

Zur Darstellung der gewöhnlichen  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure soll Crotonsäure  $\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$  in einer großen Quantität Schwefelkohlenstoff auflösen, und allmählich eine mit demselben Reagenz vermischte Bromlösung hinzufügen. Da aber die entstehende  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, so braucht man nur die Crotonsäure in einer Stöpselflasche zu bringen, mit wenig  $\text{CS}_2$  zu übergießen, alsdann die berechnete Menge mit dem gleichen Volum  $\text{CS}_2$  verdünnten Broms hinzugeben und das Gemisch in einem großen Becherglase unter Wasserkühlung und Lichtwirkung auszusetzen. Die Addition findet hierauf schon an der Luft sehr schnell statt, und deshalb soll man die Lichtintensität sogar so wählen, daß die Vereinigung zur Dibrombuttersäure  $\text{CH}_3\text{—CHBr—CHBr—COOH}$  gar zu schnell erfolgt.

Bei der Darstellung des Zimtsäuredibromids läßt sich der Vorzug dieses Verfahrens besonders erkennen. In diesem Falle hatten FITTIG und FRIEDLANDER ebenfalls Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angewandt. Weil sich die Zimtsäure hierin nur wenig löst, ist die Darstellung größerer Mengen des Dibromids auf diesem Wege sehr umständlich. Da sich jedoch die Zimtsäure leicht in Äther löst, konnte MICHAEL folgender Art in beträchtlichen Mengen von ihr bequem darstellen. Er übergießt dazu 100 g Zimtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—COOH}$  mit 200—250 ccm trockenem Äther, kühlt das Gefäß mit Eiswasser, und bringt im zerstreuten Tageslicht die berechnete Menge Brom hinzu. Die Addition ist bei Lichtwirkung außerordentlich empfindlich, und man darf das Gemisch der direkten Sonnenbestrahlung nur kurze Zeit aussetzen. Besser ist es sogar, das Gefäß nur in helles zerstreutes Licht zu stellen, da auch in diesem Falle die Reaktion ziemlich rasch abläuft. Nach dem Verschwinden des freien Broms wird der Äther abdestilliert, worauf fast die theoretische Menge reinen Zimtsäuredibromids  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHBr—CHBr—COOH}$  vom Schmelzpunkt  $195^\circ$  zurückbleibt.

PICTET<sup>3</sup> kam zum reinen Isodibrombernsteinsäureanhydrid durch

er eine Lösung von Maleinsäureanhydrid

$$\begin{array}{c} \text{H—C—CO} \\ \parallel \\ \text{H—C—CO} \end{array} \text{O} \text{ und Brom in}$$

Form im Einschlußrohr auf  $100^\circ$  erhitzte. MICHAEL kam viel besser auf folgender Art zu ihm. Das gepulverte Anhydrid wird mit trockenem Äther übergossen und die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Die Mischung wird nun unter Wasserkühlung der direkten Sonnenbestrahlung, bis eine tiefgelbe Färbung eingetreten ist, ausgesetzt. Meistens scheidet sich ein weißer Niederschlag von Isodibrombernsteinsäure ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird a

<sup>1</sup> *Ann. Ch.* 2. 12. — <sup>2</sup> *Ann.* 195. 140. — <sup>3</sup> *B.* 13. 1670.

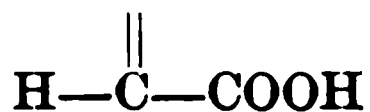


rbade vom Chloroform befreit, und, im Falle es sich um die Dar-  
 ig der Säure handelt, der Rückstand etwa mit dem gleichen Volum  
 r vermischt, wobei man durch Abkühlung dafür sorgt, daß keine heftige  
 ion vor sich geht. Man erhält eine breiige Masse, die nach dem Ab-  
 n und Auswaschen mit wenig Wasser die fast reine Isodibrombernstein-  
 darstellt.

Weit schwieriger gestalten sich nach MICHAEL die Fälle, wenn man mit



1 Körper wie Fumarsäure



arbeitet, der, selbst wenn

ihn mit Brom erhitzt, dieses nicht direkt addiert, und der auch ein schwer-  
 es Additionsprodukt giebt. Zwar erfolgt grade in diesem Falle die  
 ition leicht, wenn etwas Wasser<sup>1</sup> zugegen ist, aber reine Dibrombern-  
 säure läßt sich so nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen gewinnen,  
 deren Mengen bleibt stets unveränderte Fumarsäure beigemischt. In  
 ma Falle verwendete er nun mit bestem Erfolg Eisessig als Lösungs-  
 al, da dieser auch bei 100° nicht von Brom angegriffen wird, und er-  
 te die eisessigsäure Lösung mit etwas überschüssigem Brom 8 Stunden  
 Wasserbade. Selbst mit mehr als 200 g Fumarsäure als Ausgangsmenge  
 an man so von ihr freie Dibrombernsteinsäure in einer Ausbeute von 205  
 210% des Ausgangsmaterials erhalten.

Bei so empfindlichen Körpern, wie der Allozimtsäure, können auch  
 m einfachen Addieren von Brom schon Umlagerungen eintreten, wie  
 HERMANN<sup>2</sup> Mitteilungen zeigen. Er löste den Allozimtsäuremethylester  
 : 15fachen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs, und ließ die für gleiche  
 iküle berechnete Brommenge durch einen äußerst engen kapillaren Heber  
 der Abkühlung und häufigem Umschütteln des Gefäßes so langsam zu-  
 fügen, daß das Zusammenbringen der Reagentien mehrere Stunden in An-  
 such nahm. Die Absorption des Broms ging ohne Bromwasserstoffentwicke-  
 ung vor sich. Da aber schließlich völlige Entfärbung noch nicht einge-  
 ten war, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wo diese erreicht,  
 er auch eine Spur Bromwasserstoff gebildet war. Die um diese Zeit aus-  
 chiedenen Krystalle erwiesen sich als Zimtsäuremethylesterdibromid. Beim  
 willigen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schied sich noch mehr von  
 aus, so daß also der größte Teil des Allozimtsäureesters in das  
 gehörige Zimtsäurederivat übergegangen war. Beim völligen Verdunsten  
 des Schwefelkohlenstoffs aber blieb ein halbkrySTALLINISCH ölicher, zäher Rück-  
 and, welcher auf Porzellan abgesogen wurde. Kalter Petroläther löst nun  
 säureesterdibromid gar nicht, und durch Extrahieren mit ihm wurde  
 das aus ihm hernach auskrySTALLISIERENDE eigentlich gesuchte Allozimt-  
 säuremethylesterdibromid  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_2-\text{CH}_3$  erhalten.

Es kommt auch vor, daß sich Bromadditionen in Gegenwart von Lösungs-  
 iteln überhaupt als unausführbar erweisen, weil bei gewöhnlicher Temperatur  
 der Substanz zu wenig gelöst wird, in der Wärme das addierte Brom  
 er sogleich als Bromwasserstoff wieder abgespalten wird. Derartiges be-  
 achteten z. B. ELBS und BAUER<sup>3</sup> beim p-Dinitrostilben. Sie fanden als

<sup>1</sup> Ann. Suppl. 1. 131 und B. 18. 676. — <sup>2</sup> B. 24. 1108.  
<sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 34. 344.



beste Additionsbedingung schliesslich die, dass sie das Material neben unter Glasschalen stellten. Wenn auch so die Addition im Laufe 1 Tage befriedigend verläuft, wird sie aber selbst im Sonnenlicht nie quantitativ.

Die Anlagerung von Brom an ungesättigte Verbindungen verläuft durchaus nicht immer glatt, wenigstens konnte BENNET<sup>1</sup> kein Additionsprodukt der Dichlorakrylsäure erhalten. ANDREWS<sup>2</sup> kam zu ihm aber, die Dichlorakrylsäure mit einem Mol. Brom auf 100° erwärmte. Das farblose Reaktionsprodukt war die erwartete Dichlordibrompropionsäure. HENRY<sup>3</sup> hat durch direkte Addition an das Dipropargyl  $\text{CH}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH})$  sogar das Oktodipropargylbromid  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_8$  erhalten. FRIEDLÄNDER<sup>4</sup> giebt hinwiederum an, dass Trimethylen sich nur langsam mit Brom verbindet, Trimethylenbromid verbindet.

Während derartige Reaktionen also, wie wir im vorangehenden im allgemeinen durch Sonnenlicht günstig beeinflusst werden, sind doch hiervon Ausnahmen bekannt. Man kann z. B. die Orthonitrozimtsäure ganz wie die Zimtsäure bromieren, indem man sie in flüssiges Brom trägt oder Bromdämpfe auf sie wirken lässt. Merkwürdigerweise verhält sich aber das Licht die Aufnahme der Dämpfe, da nach FRIEDLÄNDER<sup>5</sup> achtungen Nitrozimtsäure im Bromdampfe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. Wie WISLICENUS<sup>6</sup> bewiesen hat, hält man, was von grossem theoretischen Interesse ist, Angelicasäuredibromid nur, wenn man die Bromaddition an die Säure im Dunkeln sich vollziehen lässt, während das isomere Tiglinsäuredibromid, wenn man im Tageslicht arbeitet, entsteht. Ausführliche Untersuchungen über den Einfluss des Lichts auf den Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen lieferte ferner SCHRAMM.<sup>7</sup> Wie sehr auch hier der Erfolg von der Arbeitsweise abhängen kann, sollen uns die Mittheilungen PINNERS<sup>8</sup> lehren. Es war im Laufe der Jahre bekannt geworden, dass durch Addition von Brom an die Tetrolsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$  2 isomere Dibromkrotonsäuren  $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{COOH}$  entstehen. PINNER fand, dass sich im Dunkeln die bei 94°, im Sonnenlicht die bei 120° schmelzende Modifikation bildet. Ausserdem zeigte sich aber auch ein grosser Einfluss der Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel auf den Verlauf der Reaktion. Arbeitete man mit in Chloroform gelöster Tetrolsäure, der man bei 0° mit Chloroform verdünntes Brom zufügt, so erhält man ausschliesslich Dibromkrotonsäure. Da Brom, wenn auch langsam, auf Chloroform einwirkt, glaubte er gut zu thun, das Chloroform durch Kohlenstofftetrachlorid zu ersetzen. Er fand aber, dass die Reaktion dann weiter geht.

Sollte das vielleicht öfter der Fall sein?

Wendet man also Tetrachlorkohlenstoff an, so erhält man im Licht als Hauptprodukt stets Tribromkrotonsäure, und wenn die Einwirkung oberhalb 0° erfolgt, sogar etwas Tetrabromkrotonsäure.

Auch WALLACH<sup>9</sup> hat das Pinen in Tetrachlorkohlenstofflösung aufgenommen lassen und im gleichen Lösungsmittel liessen ASCHAN und BART<sup>10</sup> den Methylester des Oxymethylenkampfers 1 Mol. Brom addieren.

<sup>1</sup> B. 12. 656. — <sup>2</sup> B. 14. 1679. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 117. 231. — <sup>4</sup> M. Ch. 2.

<sup>5</sup> B. 13. 2257. — <sup>6</sup> Ann. 272. 93. — <sup>7</sup> M. Ch. 8. 101.

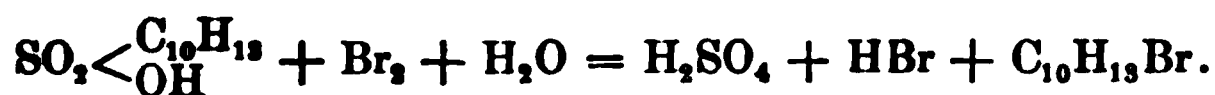
<sup>8</sup> B. 28. 1877. — <sup>9</sup> Ann. 264. 3. — <sup>10</sup> B. 27. 2403.

schliesslich haben wir zu erwähnen, dass manchen zweibasischen Säuren Doppelbindung, nämlich denjenigen mit dem Atomkomplex  $\text{>C}\equiv\text{C}<\begin{smallmatrix}\text{COOH} \\ \text{COOH}\end{smallmatrix}$  Additionsfähigkeit für Brom abgeht. Näheres über diesen Gegenstand **MEBERMANN**<sup>1</sup> mitgeteilt.

### Bromierung nahestehender Derivate.

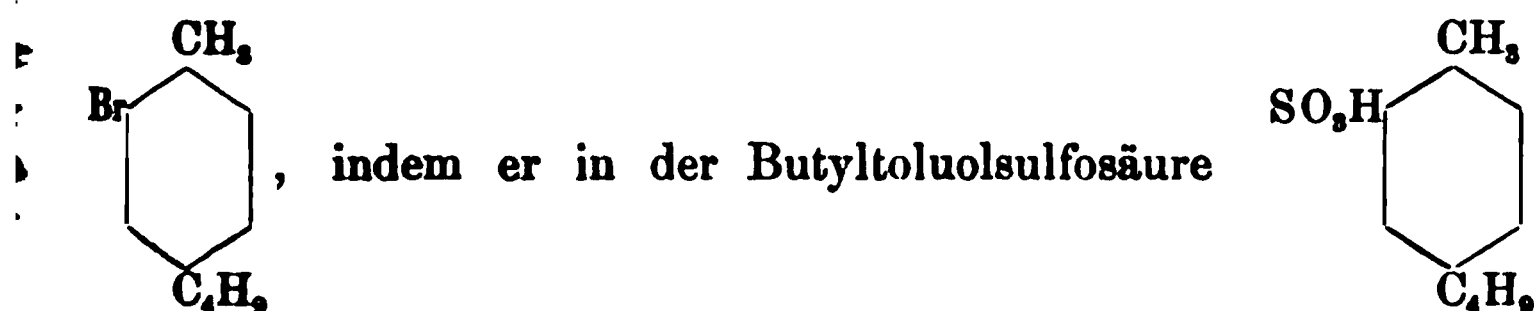
In den vorangehenden Mitteilungen konnten wir schon nicht vermeiden, die Fälle anzuführen, in denen es vorteilhafter war nahestehende Derivate des Ausgangsmateriales an Stelle von ihm selbst zu bromieren. Es handelte sich dabei um die Bromierung des Chlorides einer Säure (Seite 294) dieser selbst, sowie von Acetylderivaten statt der freien Amidbasen (Seite 296). Hier sollen sich nun Sulfosäuren und Karbonsäuren anreihen.

Die häufiger beobachtete Erscheinung, dass aromatische Sulfosäuren bei Einwirkung von Brom gebromte Kohlenwasserstoffe liefern, ist zuerst **KELBE**<sup>2</sup> als ziemlich allgemein gültige Reaktion erkannt worden. Durch Einwirkung von Brom auf eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 39,5 g natriumsulfosaurem Natrium erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theoretische Ausbeute 31,3 g betragen hätte.



Und zwar geht diese Reaktion um so leichter von statten, je rascher der betreffende Kohlenwasserstoff von Brom angegriffen wird. Sie wird sich in den Fällen empfehlen, in welchen die direkte Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe zu heftig verläuft. (Die Erfolge mit Chlor sind wenig zufriedenstellend.)<sup>3</sup>

Auch **BAUER**<sup>4</sup> kam zum Brombutyltoluol

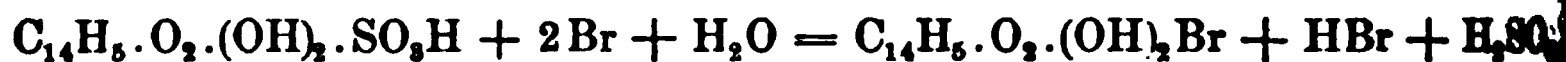


die Sulfogruppe durch Brom ersetzte. Zu diesem Zwecke liess er bei 50 bis 60° in die wässrige Lösung des butyltoluolsulfosauren Natriums oder in die freie Sulfosäure die berechnete Menge Brom, welches in Bromwasserstoffform gelöst war, und zwar 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Sulfosäure, langsam tropfen. Das Brom verschwindet alsbald, und es setzt sich nach kurzer Zeit ein gelbes Öl ab, welches der bromierte Kohlenwasserstoff ist. Ausserdem bildet sich noch eine bromierte Sulfosäure, welche aber in Lösung bleibt. Nachdem sämtliches Brom eingetragen war, wurde die Flüssigkeit so lange auf obiger Temperatur auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis alles Brom verschwunden und die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Hierauf wurde das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter gesammelt, mit Wasser ge-

<sup>1</sup> B. 28. 143. — <sup>2</sup> Ann. 179. 68. — <sup>3</sup> B. 16. 617. — <sup>4</sup> B. 27. 1619.

waschen, getrocknet und fraktioniert, worauf bei 240—242° das Bromtoluol übergang.

Während Bromderivate des Alizarins und seiner Homologen früher durch Erhitzen dieser Substanzen mit Brom im Einschlußrohr gewonnen wurden, gelingt es auch hier, in das Alizarin und seine Homologen Brom weit leichter einzuführen, wenn man von den Sulfosäuren ausgeht und dieselben in verdünnter wässriger Lösung mit Brom behandelt. Dabei findet der glatte Ersatz der Sulfogruppe durch Brom statt



Diese Reaktion hat vor dem Erhitzen von Alizarin mit Brom den wesentlichen Vorzug, daß sie sehr viel leichter rascher und bequemer auszuführen ist, daß sie sehr glatt verläuft und deshalb fast quantitative Ausbeute liefert. Die Alizarinsulfosäure wird nämlich ganz glatt in Bromalizarin und Schwefelsäure gespalten, während sonst fast immer bei der Einwirkung (Chlor oder) Brom auf die wässrige Lösung einer Sulfosäure neben dem (Chlor- oder) gebromten Kohlenwasserstoff auch noch (gechlorte und) gebromte Sulfosäuren entstehen, wie wir das auch soeben bei der Butyltoluolsulfosäure erfahren.

Zur Ausführung des Verfahrens werden z. B. 24 kg Alizarin<sup>1</sup> mit 60—80 kg Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt im Wasserbade unter Umrühren bis eine Probe sich in kaltem Wasser klar löst. Man gießt dann die Mischung in 150—200 Liter Wasser, verjagt die schweflige Säure aus der Flüssigkeit durch Kochen und läßt nun aus einem Scheidetrichter, welcher unter dem Niveau der Flüssigkeit taucht, 16 kg Brom bei einer Temperatur zwischen 50 und 100° zufließen. Bei gutem Umrühren wird das Brom vollständig absorbiert und die Umsetzung geht momentan vor sich. Statt so mit flüssigem Brom zu arbeiten, ist es noch bequemer, dasselbe in statu nascendi anzuwenden, indem man unter denselben Bedingungen die entsprechende Bromnatriumlösung, die man durch Auflösen der berechneten Menge Brom in Natronlauge erhält, zufließen läßt. Man filtriert das gebildete Bromalizarin ab, und wäscht es bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

(Leitet man durch die Lösung, statt Brom zufließen zu lassen, Chlorgas, so lange bis die Menge des sich ausscheidenden Chloralizarins merklich mehr zunimmt, so kommt man zu diesem Halogensubstitutionsprodukt.)

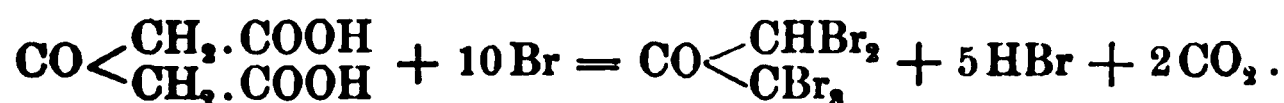
Später<sup>2</sup> wurde gefunden, daß die Reaktion in gleicher Weise auch auf Alizarindisulfosäure, ferner auf die Disulfosäuren des Anthrapurpurins und Anthrachrysons anwendbar ist und ebenso glatt verläuft. Es wurden so Chloralizarin, Dichlor- und Dibromanthrapurpurin, sowie Dichlor- und Dibromanthrachryson dargestellt.

Nicht nur die Sulfogruppe, sondern auch leichtabspaltbare Kohlenstoffgruppen können auf diesem Wege durch Brom ersetzt werden.

So kommt LEDERER<sup>3</sup> zum Pentabromaceton so, daß er Brom auf Acetondikarbonsäure wirken läßt, wobei Kohlensäureabspaltung eintritt. Säuren ähnlicher Konstitution sind vielleicht allgemeines vorzügliches Ausgangsmaterial zur Herstellung gebromter Körper, die unter Kohlensäureabspaltung entstehen, so daß man so zu Verbindungen kommt, welche durch direkte Bromierung

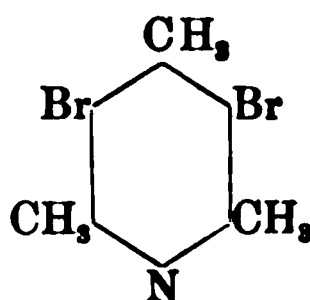
<sup>1</sup> D. R.-P. 77179. — <sup>2</sup> D. R.-P. 78642. — <sup>3</sup> D. R.-P. 98009.

Ausgangsmaterialien kaum zu erhalten sind. Das gleiche gilt von jodierten Verbindungen, wie wir bei Hexajodaceton sehen werden.



Zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Acetondikarbonsäure fügt er langsam Brom. Unter stetem Bewegen der Reaktionsflüssigkeit verschwindet das zugefügte Halogen sofort, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung einer festen Substanz. Das so erhaltene Pentabromaceton wird aus Petroläther umkrystallisiert.

Während Collidin mit Brom keine Substitutionsprodukte liefert, werden diese durch seine Einwirkung auf das Kaliumsalz der Collidinkarbonsäure leicht erhalten. Als PFEIFFER<sup>1</sup> nämlich auf dieses Salz, welches in seinem einfachen Gewicht Wasser gelöst war, die doppelte Gewichtsmenge Brom am Rückflusskühler wirken liefs, begann lebhafte Reaktion. Nachdem schliesslich noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, und durch Natriumhydroxyd das überschüssige Brom weggenommen war, erstarrte das hinterbleibende Öl zu Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren als reines symmetrisches Dibromcollidin erwiesen.



Genau ebenso verhielt sich die Lutidindikarbonsäure. Bei anderen Säuren der Gruppe, wie der Chinolinsäure, ist der Verlauf weniger glatt.

Außer den bei der Bromaddition Seite 301 erwähnten zweibasischen Säuren von besonderer Konstitution giebt es noch weitere Körperklassen, die sich als solche überhaupt nicht bromieren lassen. Dagegen tritt in einzelnen Fällen in ein ihnen ganz nahestehendes Derivat Brom mit Leichtigkeit ein. dahin gehört z. B. die Klasse der aliphatischen Nitroprodukte. Nitromethan<sup>2</sup> wird also von Brom nicht angegriffen, führt man es dagegen in Natriumnitromethan über, so kommt man nach der Gleichung



mit Leichtigkeit zum Bromnitromethan.

### Bromieren in Gegenwart von Bromüberträgern.

Als Bromüberträger haben hauptsächlich Verwendung gefunden:

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid.  
Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid.  
Jod.  
Schwefel, Schwefelsäure.  
Zinkchlorid.

<sup>1</sup> B. 20. 1345. — <sup>2</sup> Ann. 180. 128.

Über ihre Anwendung sei das folgende mitgeteilt, woraus sich ergibt, daß wohl Eisenchlorid der brauchbarste von all diesen Überträgern ist. Ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken wir SCHEUFELER.<sup>1</sup>

### Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid.

BLÜMLEIN<sup>2</sup> trug in 150 g Brom unter guter Abkühlung 1 g Aluminium nach und nach ein, welches sich unter Feuererscheinung löste. Nachdem wieder auf 0° abgekühlt war, gab er allmählich 10 g  $\alpha$ -Naphthol zu. Bei Abdunsten des Broms kochte er den Rückstand mit Cumol aus, worauf entstandene Pentabromnaphthol  $C_{10}H_2Br_5.OH$  ungelöst zurückblieb.

RIS<sup>3</sup> trug staubfeines  $\beta$ -Dinaphtylamin in mehr als die achtmal molkulare Menge aluminiumhaltigen Broms allmählich ein, wobei sich eine teig Masse bildete, die mit Wasser zerrührt wurde. Der Rückstand erwies sich als Oktobrom- $\beta$ -Dinaphtylamin  $C_{20}H_7Br_8N$ .

ZELINSKY<sup>4</sup> fand, daß sich durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf 1,3-Dimethylhexamethylen außerordentlich leicht Tetrabromxylol bildet.

Auch Aluminiumchlorid scheint geeignet. Wenigstens giebt ROAN, daß beim allmählichen Eintragen von 20 g Naphtalin in 300 g Benzol, welchem 15 g  $AlCl_3$  zugesetzt waren, Hexabromnaphtalin erhalten wurde, welches er durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigte.

### Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid.

SCHEUFELER<sup>5</sup> füllte 10 g trockenes Nitrobenzol, 2 g wasserfreies Eisenchlorid und 4,3 ccm trockenes Brom in ein Rohr, erhitzte 12 Stunden auf 100° und erhielt vollkommen chlorfreies Bromnitrobenzol; als er 14 g Bromnitrobenzol, 11,2 g Brom und 4 g Eisenchlorid alsdann ebensolange auf 75—80° erwärmte, hatte sich Paradibromnitrobenzol gebildet.

Auf Benzol wirkt Brom, wie Seite 285 erwähnt wurde, nur bei sehr langem Stehen erwähnenswert ein. Als er aber zu 300 g Brom, welchem einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt waren, langsam Benzol unter Abkühlung und Rückfluskkühlung zutropfelte, erhielt er aus 17 g Benzol 110 g Dibrombenzol, während die Theorie 119 g verlangt.

SCHIFF<sup>7</sup> kam im Anschluß an SCHEUFELERS Arbeit zum Dibrombenzol und in folgender Art auf dem Umwege über eine Diazoverbindung zur Orthoverbindung. Paranitrobrombenzol wurde im Einschlußrohr mit theoretischen Menge Brom nebst der zur vollständigen Umsetzung des zugesetzten Eisenchlorids in Eisenbromid nötigen Menge davon zusammengebracht. Die Parastelle im Benzolring war also besetzt. Die Röhren wurden mit 20 g Substanz 50 Stunden auf 85—90° erhitzt. Der zähflüssige Inhalt derselben ward alsdann mit Wasser zur Entfernung der Eisenverbindungen gewaschen, und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 90% der Theorie an Dibromnitrobenzol erhalten. Hierauf wurde dessen Nitrogruppe

<sup>1</sup> Ann. 231. 52. — <sup>2</sup> B. 17. 2486. — <sup>3</sup> B. 20. 2621. — <sup>4</sup> B. 28. 782.

<sup>5</sup> Ann. Ch. Ph. 6. 12. 347. — <sup>6</sup> Ann. 231. 164. — <sup>7</sup> M. Ch. 10. 39.

ist Zinn und Salzsäure reduziert und im Amidoprodukt die  $\text{NH}_2$ -Gruppe mittels Äthylnitrit durch ein Wasserstoffatom ersetzt, wodurch SCHIFF jetzt an Orthodibrombenzol kam.

KERROW<sup>1</sup> hat dann auf SCHEUFELENS Veranlassung die Grenzen der Wirkung von Chlor- und Bromüberträgern zu bestimmen gesucht. Es hat sich hierbei die bemerkenswerte Thatsache ergeben, daß die bei Gegenwart einer einzigen Nitrogruppe im Benzolringe so außerordentlich wirksame Unterstützung der Chlorierung und Bromierung durch sie gänzlich unterbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch in ihrer Gegenwart leichter abgespalten und durch Brom ersetzt, als die neben ihnen am Ringe vorhandenen Wasserstoffatome.

Sobald aber die Nitrogruppen entfernt sind, zeigt sich wieder der Einfluß der Überträger in einer rasch weitergehenden Substitution. Während doch nach SCHEUFELEN bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet und nur durch Brom ersetzt wird, wurde jetzt beobachtet, daß bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Teil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintreten kann, so daß in diesen Fällen geteuer ist, Eisenbromid (oder das bequemer zu erhaltende Bromür) als Überträger zu benutzen.

Das Eisenbromür findet auch technische Verwendung, wie folgende Angaben zeigen.

135 kg m-Oxybenzoesäure<sup>2</sup> werden in 350 kg Schwefelkohlenstoff in einem Rührgefäß mit Rückflusskühler suspendiert, 0,5 kg Eisenbromür hinzugefügt, und alsdann unter Rühren 160 kg Brom einfließen gelassen. Die gebildete Bromwasserstoffsäure entweicht durch den Rückflusskühler. Man unterstützt die Reaktion durch Erwärmen auf 30—40° so lange, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht und kein Brom mehr vorhanden ist. Alsdann destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab und reinigt die gebildete Brom-m-Oxybenzoesäure durch Umkrystallisieren aus Wasser, wenn man sie sehr rein haben will. Statt Schwefelkohlenstoff kann man Chloroform, Eisessig und noch besser Tetrachlorkohlenstoff benutzen.

Kann man, wie es MEYER und MÜLLER<sup>3</sup> gethan, Eisendraht als Überträger benutzen, so umgeht man damit am bequemsten die etwaigen Unzulänglichkeiten des Eisenchlorids, sowie die Herstellung von Eisenbromid oder Eisenbromür.

MEYER und MÜLLER<sup>4</sup> schmolzen ein Mol. Bromäthyl mit einem Mol. Brom und Eisendraht in eine Röhre ein und erhitzen eine Stunde im Wasserbade. Beim Öffnen entweichen Ströme von Bromwasserstoff und das Bromäthyl war, abgesehen von einer kleinen unangegriffen gebliebenen Menge glatt und ohne Nebenprodukte in Äthylenbromid übergeführt.

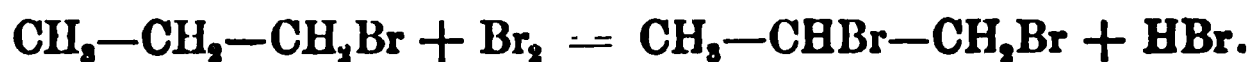
Brom wirkt auf Propylbromid so heftig ein, daß man es nur langsam zu ihm zutropfen lassen kann, jedoch selbst nach dem Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° bleibt ein großer Teil von ihm unangegriffen. Setzt man aber

<sup>1</sup> B. 24. 2939. — <sup>2</sup> D. R.-P. 71 260. — <sup>3</sup> B. 24. 4249.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 46. 196.



Eisendraht<sup>1</sup> zu, so ist die Überführung in Propylenbromid nach 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden quantitativ



### Jod.

Das Jod wird als solches dem Brom zugesetzt, welches letztere dadurch bedeutend aktiver wird.

Wie KOLBE gefunden hat, wirkt Brom selbst dann nicht unter Brombildung auf Schwefelkohlenstoff ein, wenn die gemischten Dämpfe dieser Körper durch rotglühende Röhren geleitet werden. Als aber BOLAS und GROVES<sup>2</sup> 2 Teile Schwefelkohlenstoff mit 14 Teilen Brom und 3 Teilen Jod 48 Stunden bei 150° im Einschlussrohr digerierten und dessen Inhalt nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge destillierten, bekamen sie Tetrabromkohlenstoff.

KEKULÉ hatte durch forcierte Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol schließlich Pentabrombenzol erhalten,<sup>3</sup> während die Darstellung von Hexabrombenzol zuerst GESSNER<sup>4</sup> gelang, der Benzol mit chlorfreiem Brom, dem Jod zugesetzt war, 150 Stunden auf 350—400° erhitzte. Wir wissen aus dem vorgehenden bereits, wieviel bequemer man zu diesem kommen kann, wenn man Eisenchlorid als Überträger verwendet.

DIEHL erhielt Oktobromanthracen durch achttägiges Erhitzen von Heptabromanthracen mit Brom und Jod auf über 360°. Eine höhere Bromierung vermochte er selbst durch Erhitzen auf 500° nicht zu erzielen.

### Schwefel, Schwefelsäure.

Im Anschluß an die Darstellung der Monochloressigsäure durch ANGEL und BEHAL ist GEUVRESSE<sup>5</sup> folgender Art zur Monobromessigsäure gekommen. Er ließ zu am Rückflusskühler siedendem Eisessig, dem 5% Schwefel zugesetzt waren, Brom tropfen, und erhielt bei Anwendung von wenig mehr als der theoretischen Menge Brom fast theoretische Ausbeute an Monobromessigsäure. Da die Monobromessigsäure im Kühler erstarrt, empfiehlt es sich, zur Verhinderung der Verstopfung den Kühler recht weit zu wählen. Durch Verwendung der doppelten Menge Brom kam GEUVRESSE zur Bibromessigsäure, und Propionsäure führte er so in Brompropionsäure über.

Nach EDINGER<sup>6</sup> ist Schwefel auch als Bromüberträger für aromatische Amine sowie für Chinolin u. s. w. verwendbar. Weil aber Bromschwefel S. Br. als solcher schwer herstellbar ist, ersetzte er ihn in seinen Versuchen bald durch ein Gemisch von Brom und Schwefelblüthe, mit dem er das Amid auf etwa 200° erhitzte. Für die Darstellung von  $\beta$ -Bromchinolin mittels Schwefel und Brom und Chinolin verfuhr er so, daß er in einem geräumigen ERLENMEYER'schen Kolben mit einem Molekül Chinolin 3 Mol. Brom und 3 Mol. Schwefel im Ölbade auf ca. 200° erwärmte. Hierauf wurde die dunkle Reaktionsmasse mehrfach mit konzentrierter Salzsäure heiß ausgezogen, die Filtrate ab-

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 46. 171. — <sup>2</sup> B. 3. 508. — <sup>3</sup> Ann. 137. 172. — <sup>4</sup> B. 9. 150.

<sup>5</sup> B. Par. 7. 365 und 11. 888. — <sup>6</sup> J. pr. Ch. 2. 54. 357.

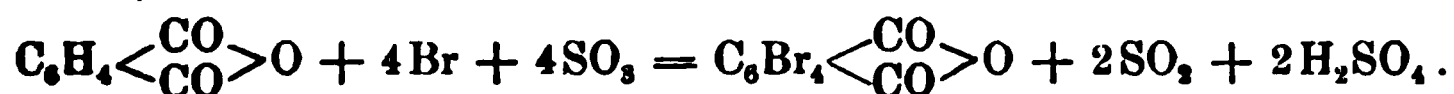


sch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ward mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingengt und das entstandene  $\beta$ -Bromchinolinsalz auf Thonteller gestrichen, auf denen das Salz sehr bald in fast analysenreinem Zustande als schön krystallisierter Körper zurückblieb. Man erhielt 54,8% des angewendeten Chinolins als  $\beta$ -Bromverbindung.

Dass Schwefelsäure Brom übertragend wirken kann, folgt aus der Beobachtung BÄSSMANN'S,<sup>1</sup> der, als er, um Tribrombenzolsulfosäure darzustellen, Tribrombenzol mit  $1\frac{1}{2}$  Volum rauchender Schwefelsäure ca. 14 Tage in Einschlussrohr erwärmte, hauptsächlich Pentabrombenzol erhielt. So ungeeignet hiernach die Schwefelsäure für den genannten Zweck erscheint, so zeigt die sich anschließende Mitteilung, dass die Verhältnisse sich auch ganz anders gestalten können. Man muß allerdings sagen, dass in diesem Falle die Schwefelsäure nicht nur durch ihre Gegenwart als Bromüberträger, sondern zugleich chemisch wirkt. Trotzdem wollen wir hier nicht, uns zu langstlich an Prinzipien bindend, auf diese vielleicht sehr ausgestaltungsfähige Methode verzichten, sondern sie anreihen, da ihre Erfolge auf anderem Wege bisher kaum erzielt sind.

JUVALTA<sup>2</sup> kommt nämlich folgender Art zum Tetrabromphtalsäureanhydrid. Die Gründe für seine Art des Arbeitens werden wir bei der entsprechenden Chlorverbindung, also bei dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid im nächsten Kapitel mitteilen.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden mit 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt gemischt, worauf die Masse auf 60° erwärmt wird. Dann lässt man allmählich 40 kg Brom zufließen. Erst nach dem Eintragen allen Broms steigert man allmählich die Temperatur bis auf schließlich 200° in dem offen bleibenden Gefäß. Die Temperatur wird so reguliert, dass das Brom nicht zu stark abdestilliert und unkondensiert durch den aufgesetzten Rückflusskühler entweicht. Ein kleiner Zusatz von Jod als weiterer Halogenüberträger beschleunigt die Reaktion, ist jedoch nicht absolut notwendig. Sie verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung



Das entweichende Schwefeldioxyd reißt etwas Brom mit sich, jedoch nur zum kleinen Teile im freien Zustande.

Zur Aufarbeitung behandelt man die Masse so, wie es bei der Herstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids nach JUVALTA angegeben werden wird.

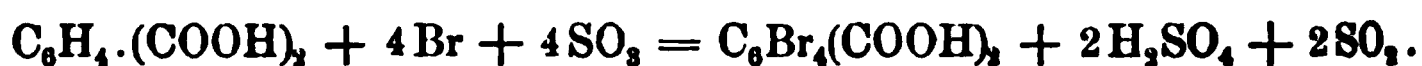
Nach dem gleichen Verfahren kommt er zur Dibromphtalsäure, indem er statt der 40 nur 13 kg Brom zusetzt. Dieses Dibromphtalsäureanhydrid, das im offenen Gefäß sogleich in großen Mengen dargestellt werden kann, ist identisch mit dem früher von BLÜMLEIN<sup>3</sup> erhaltenen, welcher sein so schwer zugängliches Präparat durch 18stündiges Erhitzen von 5 g Pentabrom- $\alpha$ -naphtol mit 50 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. auf 150° im Einschlussrohr darstellte.

RUPP<sup>4</sup> arbeitet nach JUVALTAS Verfahren folgender Art: 5 g Terephtalsäure werden in 40 g rauchender Schwefelsäure, welche etwa 56% Anhydrid ent-

<sup>1</sup> Ann. 191. 208. — <sup>2</sup> D. R.-P. 50177. — <sup>3</sup> B. 17. 1482. — <sup>4</sup> B. 29. 1627.

hält, gelöst, mit 20 g Brom und 0,5 g Jod versetzt, und am aufgeschlossenen Rückflusskühler im Ölbade auf 65° erhitzt, wobei das Brom unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure allmählich verschwindet.

Die Temperatur wird im Laufe von 5 Stunden auf 170° erhöht, schließlich noch für kurze Zeit auf 200° gebracht, bis die Entwicklung des schwefelsauren Gases kaum mehr bemerkbar ist.



Das nach dem Erkalten durch Eingießen in kaltes Wasser zur Abscheidung gebrachte Reaktionsprodukt enthält indes reichliche Mengen niedriger bromierten Terephthalsäuren, und ca. 5% eines in Natronlauge unlöslichen Körpers, nämlich Hexabrombenzol. Versuche, die niedriger bromierten Säuren durch stärkeres oder längeres Erhitzen zu perbromieren, scheitern an der dann überwiegend auftretenden Bildung von Hexabrombenzol.

### Zinkchlorid.

MÜLLER<sup>1</sup> empfiehlt ein Gemisch von 100 Teilen Benzaldehyd und 60 Teilen Chlorzink in schwacher Wärme zu verflüssigen, und dann nach und nach ein Molekül Brom zuzugeben. Die Reaktion vollzieht sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Das Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser führt zur Abscheidung des öligen rohen Metabrombenzaldehyds, der durch Fraktionierung rein erhalten wird.

### Weitere Bromierungsmittel.

Außer dem Brom selbst dienen etwa noch zu Bromierungen: Bromkalk, Bromkupfer, Bromphosphor, Bromwasserstoff, Natriumhypobromit, bei dem der Austausch des Broms gegen Chlor und Jod. Von diesen Methoden sind diejenigen, bei denen Kupferbromür sowie Phosphor zur Verwendung gelangen, die bei weitem wichtigsten. Während aber die bequeme Darstellung und die große Wirksamkeit des Phosphorpentachlorids dieses selbst zu einem wichtigen Chlorierungsmittel macht, kommt hier in Betracht, daß das Phosphorpentabromid weit schwächer als das Chlorid wirkt, und daß man dessen nicht gerade bequeme Darstellung als solche lieber vermeidet, indem man den Phosphor und das flüssige Halogen getrennt zu der zu bromierenden Substanz setzt, so daß sie erst in Gegenwart des einen miteinander verbindend sogleich in statu nascendi auf sie einwirken.

Aus dem gleichen Grunde pflegt man auch fertiges Phosphortribromid nicht zu benutzen, sondern auch hier lieber Phosphor und Brom in dem entsprechenden molekularen Verhältnis zusammenzugeben.

### Bromkalk.

STENHOUSE<sup>2</sup> hatte schon durch Einwirkung von Bromkalk auf Oxal- säure Brompikrin erhalten. Eine genaue Vorschrift für dieses Ver-

<sup>1</sup> D. R.-P. 33064. — <sup>2</sup> Ann. 91. 309.

lann BOLAS und GROVES.<sup>1</sup> Man löscht 4 Teile Kalk mit Wasser unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung 6 Teile Brom all- und hernach 1 Teil Pikrinsäure zu. Bei der dann erfolgenden Destillation ist alles Brompikrin im ersten Viertel des Destillates enthalten. Beim Trocknen mit Chlorcalcium wird es durch fraktionierte Destillation in 2. Ausbeute etwa 95% der Theorie nach der von ihnen aufgestellten Gleichung.

LMANN und SCHWADERER<sup>2</sup> liessen Bromkalk auf Piperidin wirken. Man nahm nämlich zu 300 g mit Wasser angerührtem Kalkhydrat 130 g Brom und liessen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam ein wenig von Piperidin in Wasser zufließen, während gleichzeitig ein Strom von Wasserdampf durchgeleitet wurde. Das in der Vorlage sich ansammelnde Produkt war ein Öl, das sich als Brompiperidin  $C_5H_{10}NBr$  zeigte. Schon früher hatte übrigens auch SCHWADERER<sup>3</sup> Bromkalk auf Nitromethan, aber ohne Erfolg, einwirken lassen.

### Bromkupfer.

Interesse am Kupferbromür beruht auf der SANDMEYERSchen Reaktion, einer merkwürdigen Beobachtung, daß, wenn man auf Diazoverbindungen, die man bei den aromatischen Körpern doch so leicht aus den Diazosäuren erhält, Kupferoxydulverbindungen unter geeigneten Bedingungen wirken läßt, das am Kupferoxydul sitzende Atom, in unserem Falle das Brom, an die Stelle des Diazorestes tritt. Da nun weiter doch Nitrogruppen durch Reduktion der Nitrogruppen nach meist quantitativ in Diazogruppen übergehen, können man auf diese Art an die Stelle der Nitrogruppe des betreffenden Körpers das am Kupferoxydul sitzende Brom bringen, und auf eine hohe Ausbeute an dem neuen Körper rechnen, wenn man außerdem von vornherein die Stellung des eingeführten Broms kennt. Aber nicht nur am Kupferoxydul sitzende Atome, sondern sogar Atomkomplexe können so übertragen werden, was wir, um vollständig zu bleiben, hier gleich mit erwähnen müssen. So kann man z. B. mittels Kupfercyanür die Cyangruppe an die Stelle des Diazores bezw. einer Nitrogruppe bringen. Wir werden der SANDMEYER-Reaktion noch häufig im Buche begegnen. Alle auf sie bezüglichen Angaben findet man natürlich mittels des Registers auf. Da sie zuerst für Farbstoffzwecke verwendet wurde, kommen wir beim Chlorieren ausführlicher auf sie zurück.

Kupferbromür für diese Reaktion<sup>4</sup> bereitet man z. B. so: 125 g  $CuSO_4$  + 60 g  $KBr$ , 800 g  $H_2O$ , 110 g konzentrierte  $H_2SO_4$  und 200 g  $Cu$  wird zur annähernden Entfärbung am Rückflusskühler gekocht. Anilin  $I_2$ , z. B. geht also durch dieses Reagens, in entsprechender Weise behandelt mit der Lösung vorbereitet, in Brombenzol  $C_6H_5Br$  über. Die vollständige Durchführung der Methode zeigt uns GRÄBES<sup>5</sup> Darstellung der o-Brombenzoesäure auf diesem Wege. Er erwärmte 35 g Kupfer, 100 g Bromnatrium, 30 g Kupferspäne, 33 g konz. Schwefelsäure

<sup>1</sup> Ann. 155. 253. — <sup>2</sup> B. 22. 1327. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 8. 316.

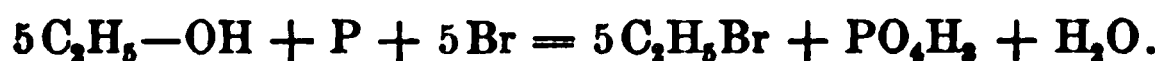
P. 4. 69. — <sup>5</sup> Ann. 276. 56.

und 300 ccm Wasser in einem Kolben. Nachdem dessen Inhalt also das Kupferbromür entstanden war, gab er 40 g Orthoamidobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$  zu und liefs erkalten. Darauf wurden einige E in die Flüssigkeit gegeben (siehe im Kapitel „Diazotieren“), eine 22 g N nitrit enthaltende Lösung zufließen und die Mischung mehrere Stunden gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 90 und 82% reine o-Brombenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ . Bei nicht so Kühlung der Mischung wurden nur 65% Ausbeute erzielt.

Statt des Kupferbromürs kann, wie GATTERMANN<sup>1</sup> fand, auch teiles Kupfer bei der SANDMEYERSchen Reaktion Verwendung finden über siehe ebenfalls das Nähere im Kapitel „Chlorieren“.

### Bromphosphor.

Mit Hilfe von Brom und Phosphor kann man namentlich E gruppen durch Brom ersetzen. So führt man auf diesem Wege die in die zugehörigen gebromten Kohlenwasserstoffe über

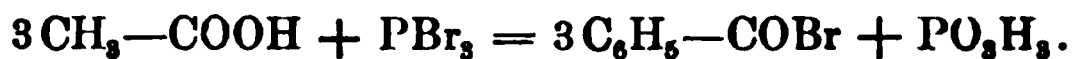


Wir sehen den Phosphor hierbei in die nichtflüchtige Phosphorsäure gehen, was, da die gebromten Kohlenwasserstoffe meist leicht da sind, von geringer Bedeutung ist, ja die Trennung erleichtert.

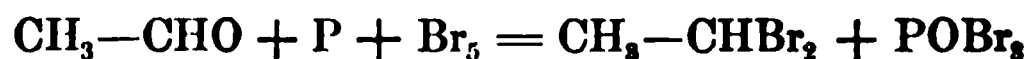
Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Säuren kommt den Säurebromiden, „die sich ihrerseits dann leicht im Kern weiter lassen“. Wendet man 5 Mol. Brom an, so bilden sich ausser wünschten Säurebromid Phosphoroxybromid, eine bei 45° schmelzende 195° siedende Substanz sowie Bromwasserstoff



Wendet man nur 3 Mol. Brom an, so bildet sich ausser dem bromid die nicht flüchtige phosphorige Säure



Weiter dienen Phosphortribromid und Phosphorpentabromid, oder letzteren ganz entsprechend wirkende Phosphorchlorobromid  $\text{PCl}_2\text{Br}$  Ersatz des Sauerstoffs der Aldehyd- und der Ketongruppe durch atome,



und noch manche andere Verwendung von Bromphosphor finden folgenden angeführt. Betrachten wir zuerst die getrennte Anwend

### Brom und Phosphor.

Die Überführung von Alkohol in Bromäthyl erfolgt mit Hil Reagentien z. B. folgender Art: Man übergießt 10 Teile roten

<sup>1</sup> B. 28. 1218.

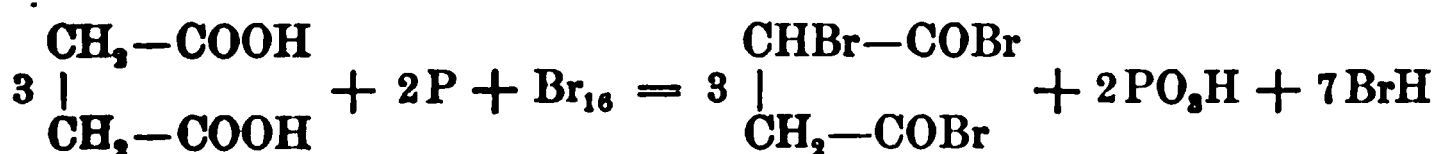
mit 60 g Alkohol von 95%, und läßt allmählich 60 g Brom unter Schütteln und Kühlen zufließen. Nach einigen Stunden destilliert man sodann das gebildete Bromäthyl aus dem Wasserbade ab, wäscht es zur Entfernung von Alkohol und Brom mit schwach sodahaltigem Wasser trocknet und rektifiziert. Wir werden aber für die Darstellung speziell des Bromäthyls eine noch bequemere Methode in Form der Einwirkung von Bromwasserstoff in statu nascendi auf den Alkohol kennen lernen.

HELL<sup>1</sup> wies zuerst auf die Leichtigkeit hin, mit welcher sich Säuren bei Gegenwart von Phosphor bromieren lassen. VOLHARD<sup>2</sup> zeigte dann, welche glänzenden Erfolge nach dieser fast wieder vergessenen Methode erzielt werden, wenn man sie unter den für sie geeigneten Bedingungen zur Anwendung bringt, welche von ihm ausgearbeitet worden sind.

Der große Vorteil des Verfahrens gegenüber den vorher bekannten Methoden der Bromierung von Säuren, welche fast alle nur im Einschlußrohr ausführbar sind, ist, daß es die Verarbeitung großer Mengen in offenen Gefäßen bei vorzüglicher Ausbeute gestattet.

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf dieser Art der Bromierung ist vollkommene Trockenheit der Materialien. Da der rote Phosphor meist Phosphorsäure enthält, wäscht man ihn mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und trocknet ihn wieder. Das Brom schüttelt man mit Schwefelsäure durch.

Zur Darstellung von Brombernsteinsäurebromid werden z. B. Bernsteinsäure und Phosphor gut zusammengerieben, und während des Zutropfens des Broms muß man durch Bewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien sorgen. Es ist nötig, einen geringen Überschufs von Phosphor und mehr Brom, als die Theorie verlangt, zu nehmen. Der entweichende Bromwasserstoff reißt eben bei stürmischer Entwicklung von 5 bis zu 16% des Broms mit. Die Darstellung des Bromids, die hierbei nach der Gleichung



erfolgt, beschreibt er folgendermaßen:

Zweckmäßig nimmt man die Reaktion in einer tubulierten Retorte vor, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und 70 cm Länge verlängert ist. Das Rohr wird durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läßt. Das aus dem Kühler ragende Ende des Rohres wird mit Absorptionsflaschen zur Bindung des Bromwasserstoffs verbunden. Das Verbindungsrohr reicht nur bis unter den Kork der ersten dieser Flaschen, die man nicht zu klein wählen darf. Man verwendet ihrer 2, die höchstens zu einem Drittel mit Wasser gefüllt werden und durch beinahe bis zum Boden reichende Röhren miteinander in Verbindung stehen, so daß die Flüssigkeit aus der einen in die andere wechseln kann, und doch die Möglichkeit des Zurücksteigens in die Retorte ausgeschlossen ist. Brom-

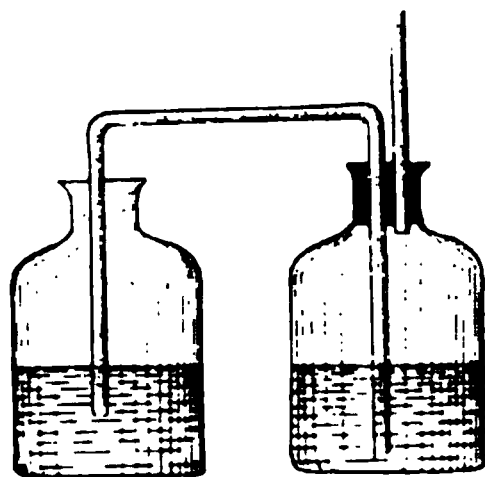


Fig. 109. Absorptionsflaschen für das Bromwasserstoffgas.

<sup>1</sup> B. 14. 891. — <sup>2</sup> Ann. 242. 144.

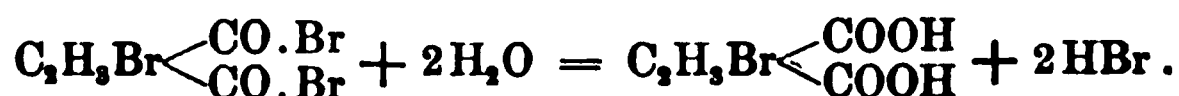
wasserstoff und Brom werden hier selbst bei rascher Entwicklung ständig absorbiert.

Da Brom Gummischläuche rasch zerstört, sind diese möglichst zu meiden.

Jeder einfließende Tropfen Brom erzeugt anfangs Feuererscheinung, welcher stürmische Bromwasserstoffentwicklung folgt, weshalb man zu Beginn langsam arbeiten muß. Ist keine momentane Reaktion zu bemerken, so läßt man ein wenig abkühlen, bevor man den Rest zuzugibt. Nunmehr erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms. Mehr als 200 g Bernsteinsäure kann man nicht gut auf einmal verarbeiten. Die Dauer der Reaktion wird unter den erwähnten Bedingungen, von man womöglich nicht abweiche, 3 bis 5 Stunden betragen.

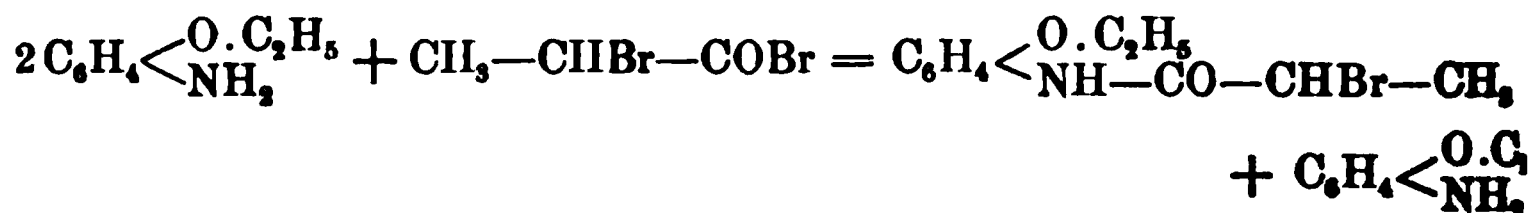
Geht man vom Bernsteinsäureanhydrid aus, so verläuft die Reaktion wesentlich ruhiger (siehe im nächsten Kapitel beim Phosphorpentachlorid).

Für je 100 g verarbeitete Bernsteinsäure bringt man einen halben Liter Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, entfernt die Lampe, und läßt das Bromid aus einem Tropftrichter einfließen. Man muß wegen der heftigen Dämpfe von Bromwasserstoff unter einem gut ziehenden Abzuge arbeiten.



Nach Zugabe allen Bromids wird filtriert und der Lösung schließlich viel Äther zugesetzt. Nach viel Schütteln mit Äther die Brombernsteinsäure entzogen. Vielleicht läßt sie sich leichter ausschütteln, wenn man ihre Lösung vorher mit Kaliumhydroxyd sättigt (siehe S. 133). Ausbeute 80—90% der Theorie. Gießt man das Bromid in Alkohole, so erhält man natürlich sofort die entsprechenden Ester.

Solche gebromten Säurebromide werden öfters auch in absolutem Äther löslich sein, und in dieser Lösung sich leicht weiterverarbeiten lassen. So kommt man durch Auflösen von 5 kg  $\alpha$ -Brompropionylbromid<sup>1</sup> in 20 l absolutem Äther und allmähliche Zugabe von 6,34 kg p-Phenetidin nach folgender Gleichung



zu einem Gemisch von bromwasserstoffsäurem Phenetidin und  $\alpha$ -Brompropionyl-p-Phenetidin. Dieses Gemisch trennt man nach dem Abdestillieren des Äthers durch Extrahieren mit kaltem Wasser, welches nur das Salz

entzieht. In der soeben für die Bernsteinsäure beschriebenen Weise lassen sich auch die  $\alpha$ -bromierten Bromide der Fettsäuren gewinnen. Die Reaktionen werden entsprechend der Gleichung



angewendet. Da die Fettsäure, wenn sie flüssig ist, den amorphen Phosphor bedeckt, ist hier die Reaktion bei weitem weniger heftig, als bei der

<sup>1</sup> D. R.-P. 85212.

Bei dieser Methode darf man aber trotzdem nie die nötige Vor-  
sicht lassen. Behufs Darstellung der bromierten Säure selbst läßt  
man in kochendes Wasser eintropfen, von welchem etwas mehr  
angewandt wird. Die bromierte Säure wird hier am  
wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.  
möglich.

VOLHARD erhaltenen bromierten Säurebromide lassen sich,  
gefunden hat, durch Zugabe von Brom im Einschlusrohr bei  
in dibromierte Produkte überführen.

Die vorzügliche Brauchbarkeit der VOLHARDSchen Methode hat zu  
Verwendung Veranlassung gegeben. Handelt es sich um die  
kleiner Quantitäten nach dieser Methode, so lohnt es nach AUWERS  
nicht den bei der Reaktion entweichenden  
zu kondensieren. Sie empfehlen dann die  
nebenstehenden Apparates. In ein stark-  
wandglas von etwa 3 cm Durchmesser und 10 cm  
Helm eingeschliffen, der in ein etwa 50 cm  
röhrend. In den Helm ist ferner ein kleiner  
eingeschmolzen, dem man zweckmäßig die  
abgemessenen Pipette giebt. Man vermeidet da-  
durch Abwägen des Broms, und kennt über-  
haupt die Menge des bereits zugesetzten  
Säure und BERNHARDI begnügten sich, die Säuren  
Phosphor zu trocknen, unterließen aber das  
Schütteln des Broms mit Schwefelsäure, da-  
durch die Ausbeuten sehr befriedigend waren.  
Säuren so, daß sie den amorphen Phosphor  
mit Säure übergießen, oder mit der festen  
engen, und darauf langsam Brom zutropfen  
richtige Regulierung des Bromzufusses,  
nach Kühlung des Kolbens, wird die Reaktion  
die Dämpfe im Kühlrohr gelb, nur ausnahms-  
weise rot erscheinen, um den Bromverlust mög-  
lichst zu beschränken. Sobald die berechnete Menge Brom  
zugesetzt, oder die Bromwasserstoffentwicklung sich  
in das Reaktionsgemisch allmählich bis auf  
nimmt. Bei einbasischen Säuren ist die Reaktion,  
die Säure in Arbeit genommen werden, in  
beendet. Die Überführung der Dikarbon-  
bromide dauert aber meist 10—15 Stun-  
den. Die Reaktion als abgelaufen angesehen werden  
der Versuch als beendet betrachtet, so wird das noch vor-  
handen, und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige  
Produkt auf Säure oder auf Ester verarbeitet. Als theoretisches  
Versuche folgern sie als allgemeine Regel, daß bei der Bro-



Fig. 110. Apparat  
für Säurebromie-  
rungen in Gegen-  
wart von Phosphor.



mierung nach diesem Verfahren aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren viele Bromatome aufnehmen, als sie Karboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, daß sich neben jeder Karboxylgruppe mindestens ein  $\alpha$ -Wasserstoff befindet.

Auch WILLSTÄTTER,<sup>1</sup> der im beschriebenen Apparate  $\alpha_1\alpha_2$ -Dibrompimelinsäure  $(CH_2)_3(CHBr)_2(COOH)_2$  herstellte, brauchte bis zur Gewinnung eines einheitlichen Reaktionsproduktes 20 Stunden Zeit bei Anwendung 20% Brom über die berechnete Menge.

Man kann die Methode auch in folgender eleganten Weise dahin verfeinern, daß man statt des Säurebromids das Säurechlorid bromiert, indem man den Prozeß in 2 Phasen zerlegt, ohne ihn dadurch kompliziert zu machen. Handelt es sich hierbei um sehr wertvolle Substanzen, so kann man in der zweiten Phase zum Einschlufsröhr greifen, um jeden Überschuß an Brom vermeiden zu können.

So arbeitete BAEYER<sup>2</sup> folgender Art. 4 bis 5 g Brom wurden in ein Glaskügelchen genau abgewogen, und die hierauf berechnete Menge Hexahydrophthalsäure mit Phosphorpentachlorid in einem offenen Einschlufsröhr gemischt und bis zur Beendigung der Einwirkung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Bromkügelchen ins Röhr gegeben und in diesem zertrümmert. Nachdem das sodann zugeschmolzene Röhr 3 Stunden auf 150° erhitzt war, wurde der aus dem krystallisierten gebromten Säurechlorid und Phosphoroxycchlorid bestehende Inhalt in Wasser gegossen. Das sehr beständige Säurechlorid wurde sodann zu seiner Zersetzung längere Zeit mit wenig Wasser auf dem Wasserbade erhitzt werden. Es lieferte zwei isomere Dibromhexahydrophthalsäuren.

ASHAN,<sup>3</sup> der in der gleichen Weise die Bromhexahydrobenzoesäure darstellte, fand, daß deren Chlorid durch kaltes Wasser ebenfalls nicht zersetzt wird, während kochendes Wasser wiederum die Säure selbst zerstört. So wärmte er denn das Chlorid zur Überführung in die Säure 2 Stunden in dem zehnfachen Volumen Ameisensäure vom sp. Gew. 1,2 im Wasserbade, wobei Kohlenoxydgas und salzsaures Gas entwichen, und der Überschuß des Lösungsmittels verdunstete. Der Rückstand erstarrte jetzt beim Übergießen mit Wasser zu einem Krystallbrei der gesuchten Bromhexahydrobenzoesäure.

Hat man übrigens aus irgend welchem Grunde Brom im Einschlufsröhr direkt auf Säuren wirken zu lassen, so bewährt sich auch hier ein Phosphorüberschuß aufs beste; so geben BUJARD und HELL<sup>4</sup> an, daß die Einwirkung von Brom auf Azelainsäure in gleich molekularen Mengen im Einschlufsröhr selbst achtstündiger Dauer und Wasserbadtemperatur resultatlos bleibt. Aber mit Zugabe von auch nur 1/10% amorphem Phosphor war nach drei Stunden bei der gleichen Temperatur die Substituierung, also der Übergang in Bromazelainsäure, bereits ein vollständiger. Und so mag es viele Fälle geben, welchen man bei der VOLHARDSchen Bromierungsmethode mit weit vor-

<sup>1</sup> B. 28. 659.

<sup>2</sup> Ann. 245. 175 und B. 29. 328.

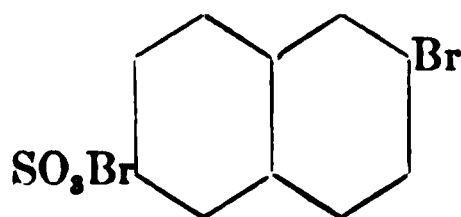
<sup>3</sup> Ann. 271. 266. — <sup>4</sup> B. 22. 68.

er theoretischen Menge Phosphor auskommen kann, doch ist Genaueres noch nicht bekannt.

### Phosphorpentabromid.

Während wir in Phosphorpentachlorid ein so brauchbares Mittel zur Gewinnung von Säurechloriden besitzen, ist das Pentabromid für die Herstellung von Säurebromiden kaum verwendbar und es scheint in seiner Verwertbarkeit sogar hinter dem Phosphortribromid durchaus zurückzustehen. Aus der VOLHARDSchen Methode ersahen wir, daß bei getrennter Anwendung von Brom und Phosphor sogleich gebromte Säurebromide erhalten werden können. Da nun die so leicht zugänglichen Säurechloride meist viel reaktionsfähiger als die Bromide sind, ist auch das Interesse an Säurebromiden kein sehr großes, und ihre schwierigere Darstellung von nicht übermäßigem Belang.

TORSLING<sup>1</sup> hat z. B. das Kaliumsalz der  $\beta_1\beta_3$ -Bromnaphtalinsulfosäure mit Phosphorpentabromid in der theoretisch erforderlichen Menge behandelt. Das Reaktionsprodukt, welches eine feste gelbe Masse bildete, wurde mit Wasser verrührt und darauf in Benzol gelöst. Die Sulfosäurebromide sind, wie die Sulfosäurechloride dem Wasser gegenüber nämlich sehr beständig. Bei der Benzollösung fügte er Ligroin, welches Verunreinigungen ausfällte. Nach dem Konzentrieren der filtrierten Lösung krystallisierte alsdann das Sulfosäurebromid



Wahrscheinlich wäre die Ausbeute bei Verwendung von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Phosphorpentabromid besser gewesen, falls auch auf Sulfosäurebromide die Beobachtung von OTTO und RÖSSING,<sup>2</sup> die sie bei Sulfosäurechloriden gemacht haben, zutrifft, wonach bei der Darstellung dieser letzteren ein Zwischenprodukt entsteht, der erst durch einen Überschuss von Phosphorpentachlorid in das Sulfosäurechlorid übergeht, worüber wir das Nähere bei diesen im nächsten Kapitel finden.

WALDEN<sup>3</sup> fand (entgegen der lebhaften Reaktion des Phosphorpentachlorids) die Einwirkung des freien Phosphorpentabromids auf freie trockene Äpfelsäure sehr träge; soll die Einwirkung auch nur einigermaßen bis zum Auftreten von Bromwasserstoffausscheidung geführt werden, so bedarf es andauernder gesteigerter Erwärmung. Infolge der Hydroxylgruppe in der Äpfelsäure  $\text{HOH}—\text{COOH}$

würde sich hier, indem auch das Hydroxyl durch Brom ersetzt werden müßte, Brombernsteinsäurebromid bilden sollen. Dieses war aber als solches auf diesem Wege nicht zu erhalten. Auch hätte das Bromid durch Eintragen in Alkohol den Ester der Brombernsteinsäure liefern müssen, was ebenfalls nicht eintrat. Zu diesem Ester aber kam er trotzdem mittels

<sup>1</sup> B. 22. 1402. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 47. 95. — <sup>3</sup> B. 28. 1290.

des Pentabromids, indem er es nur zum Ersatz der Hydroxylgruppe  
 $\text{CH.OH—COO.C}_2\text{H}_5$   
 Äpfelsäureester  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{—COO.C}_2\text{H}_5 \end{array}$  verwendete, von dem er nun statt  
 freien Säure ausging.

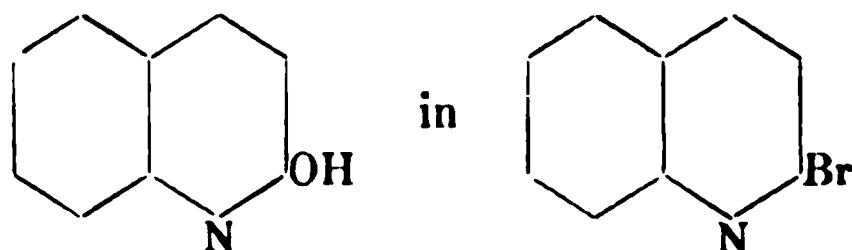
Wieder einmal ein Beispiel, welchen Vorteil es gewähren kann, statt Ausgangsmaterials ein nahestehendes Derivat zu verwenden, in welchem so beweglichen Hydroxyle der Karboxylgruppen fest gelegt sind.

Je 32 g Äpfelsäurediäthylester wurden in 85 g Chloroform gelöst mit 78 g Phosphorpentabromid portionsweise versetzt. Hatte die anfängliche starke Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen, so wurde die rotgelbe Flüssigkeit noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei tritt mählich Verfärbung in Hellgelb und Aufhören der Bromwasserstoffausscheidung ein, während die Temperatur auf den Siedepunkt des Chloroforms steigt. Beim Abkühlen wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Calcium (wohl besser mit Natriumsulfat, weil ein Ester vorliegt) getrocknet und im Vakuum fraktioniert, wobei etwa 25 g Ester vom Siedepunkte 1 bei 30 mm Druck gewonnen wurden (siehe Seite 318).

Brompropionsäureester auf diesem Wege aus links-Milchsäureäthylester dargestellt, gab ihm sehr schlechte Ausbeute.

Zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom hat es auch sonst gegeben, so stellte schon MAYER<sup>1</sup> Tribrombenzol durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Bibromphenol dar.<sup>1</sup>

CLAUS und POLLITZ<sup>2</sup> gelang die Überführung von Karbostyryl



$\alpha$ -Bromchinolin, als sie einen Teil Karbostyryl mit drei Teilen frisch bereiteten Pentabromid innig mengten und das Gemisch 3—4 Stunden unter beständigem Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure auf 120—130° hitzten. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sich sonst auch schon immer entstehende, stärker gebromte Produkt in größerer Menge bildet. Das  $\alpha$ -Bromchinolin wurde durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Da es vor den bromreicheren Produkten überdestilliert, unterbricht man deshalb diese Operation, ehe die im Kühlrohr auftretenden Öltröpfchen fest werden.

WÜRTZ<sup>3</sup> erhielt auf diesem Wege Äthylidenbromid  $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$  aus  
 dehyd  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ .

DE LA ROYÈRE<sup>4</sup> erhielt durch Erhitzen von  $\beta$ -Dibromkampfer mit Natrium im Einschlußrohr auf 100° Tribromkampfer.

<sup>1</sup> Ann. 137. 227. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 41. 41. — <sup>3</sup> Cr. 47. 418.

<sup>4</sup> Bl. 38. 580.

## Phosphortribromid.

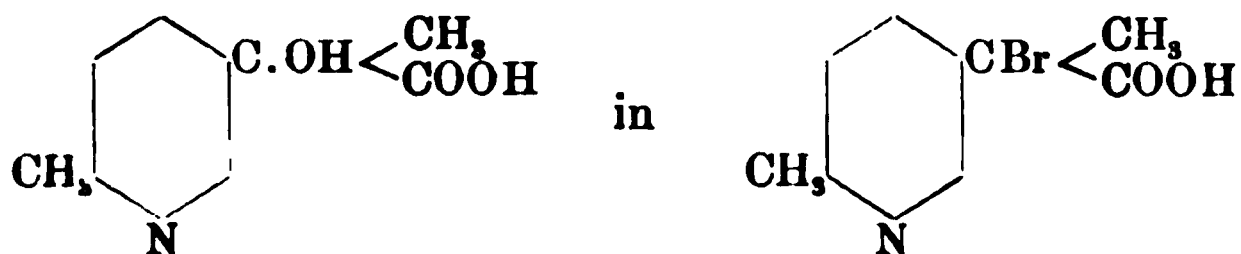
Während Phosphorpentabromid auf Benzoesäure kaum einwirkt, sich auch hier durchaus verschieden vom Phosphorpentachlorid verhält, kam <sup>1</sup> folgender Art mit dem Phosphortribromid zum Benzoylbromid.

Geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt. Mit der Auflösung der Säure beginnt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Stillt man nach viertelstündigem Erwärmen im Vakuum und rektifiziert Destillat unter gewöhnlichem Druck, so erhält man aus 500 g Ausgangsmaterial nach der Gleichung



man 400 g Bromid.

Zum Ersatz von alkoholischen Hydroxylgruppen in Säuren ist es auch sehr brauchbar, wohl brauchbarer als das vorangehend schon besprochene Phosphorpentabromid und auch als die Bromwasserstoffsäure in solchen Fällen. So geschieht die Überführung der Pikolinmilchsäure in Pikolinbrompropionsäure am besten mit seiner Hilfe, wie es schon HARDY und CALVERT<sup>2</sup> bei der Pyridinmilchsäure fanden. Denn als KNUDSEN<sup>3</sup> die Pikolinmilchsäure



linbrompropionsäure überzuführen suchte, und sie zu dem Zwecke in einem grossen Überschusse von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure löste, damit bei 100° und bei 150° im Einschlussrohr digerierte, konnte er die geringste Umsetzung erzielen. So wurden denn nunmehr 2 g Pikolinmilchsäure in einer Lösung von 20 g Phosphortribromid in 200 g Tetrakohlentstoff verteilt und das Lösungsmittel aus einer Retorte abdestilliert. Der Rückstand ward im Ölbad ca. 1½ Stunden auf 130—140° erhitzt und alsdann das überschüssige Tribromid durch sorgfältiges Waschen mit Äther entfernt. Ist die Operation richtig verlaufen, so löst sich jetzt die Säure unter kaum merklicher Erwärmung in Wasser zu einer tiefrot gefärbten Flüssigkeit. Die wässrige Lösung wird nun in einem Vakuumexsiccator zur Syrupkonsistenz eingedunstet. Durch wiederholtes Behandeln mit Äther in der Kälte gelingt es, die entstandene Pikolinbrompropionsäure von phosphorigen Säure sowie von harzigen Nebenprodukten zu trennen. Der noch syrupöse Rückstand wurde nach dem Verdunsten des Acetons im Vakuum sodann mit einer genügenden Menge Bromwasserstoff und Goldbromid zusammengebracht, worauf die Pikolinbrompropionsäure in Form ihres Goldbromdoppelsalzes  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrNO}_2\text{.AuBr}_3$  aus Wasser krystallisierte.

<sup>1</sup> B. 14. 2474. — <sup>2</sup> Cr. 105. 68. — <sup>3</sup> B. 28. 1767.

WALDEN erhielt in seiner schon erwähnten Arbeit den links-Bromäpfelsäureester, als er zu 50 g Weinsäurediäthylester  $\begin{array}{c} \text{CH.OH.C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH.OH.C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , die mit

Chloroform gemischt waren, vorsichtig 110 g Phosphortribromid, die in 100 g Chloroform verdünnt waren, gab. Die Reaktion mußte durch Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Alsdann wurde ein großer Teil des Chloroforms abdestilliert, und die nach Zugabe von Wasser oben aufschwimmende Chloroformschicht mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert, wodurch der reine „links“-Bromäpfelsäureester  $\text{CH.Br—COO.C}_2\text{H}_5$

erhalten wurde. Während bekanntlich Phosphortribromid bei der Einwirkung auf freie Weinsäure Chlorfumarsäure liefert, gelingt es hier, infolge der niedrigen Versuchstemperatur und des schwach wirkenden Reagens, eine von den beiden Hydroxylgruppen erstens durch Halogen zu ersetzen, ohne daß dabei zweitens die Aktivität des betroffenen Kohlenstoffatoms<sup>1</sup> verloren geht, was vorher niemals gelungen war.

ALEXANDER<sup>1</sup> hat das Phosphortribromid zu einer Art von Variante des VOLHARDSchen Verfahrens in der Weise benutzt, daß 10 g Phenylbernsteinsäure in einer mit Rückflußkühler verbundenen Retorte mit 11 g Phosphortribromid übergossen wurden, wobei keinerlei Reaktion eintrat. Dann aber mittelst eines Tropftrichters langsam 16 g Brom hinzugegeben wurden, löste sich die Säure unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung mit Bildung des entsprechenden Bromids auf. Die weitere Verarbeitung der Bromphenylbernsteinsäure erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Auch WEGER<sup>2</sup> mischte vollkommen reine Sebacinsäure in Mengen von je 100 g mit 100 g Phosphortribromid und setzte dann 220 g trockenes Brom hinzu. Dabei entwickelte sich anfangs viel Bromwasserstoff und nach Zusatz von etwa 100 g war die Sebacinsäure klar gelöst, hörte die Gasentwicklung fast völlig auf. Nach 24stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der wieder lebhaft gewordenen Gasentwicklung erhitzt, was noch 6–8 Stunden erforderte. Die Gesamtmenge des Rückstandes wog 178 g, was der theoretisch zu erwartenden Menge beim vollständigen Übergange in Dibromsebacinsäure entsprach. Ihre Reindarstellung gestaltete sich aber schwierig.

Er kam zu Tetrabromsebacinsäure durch mehrtägiges Erwärmen der Sebacinsäure mit etwas mehr als für die Bildung der Verbindung nötigen Mengen von Phosphortribromid und Brom. Das Rohprodukt wurde hier mit ihm mit Natriumbikarbonatlösung aufgenommen, und fraktioniert gefällt, bei der letzten Portionen die tetrabromierte Säure lieferten.

Vielleicht erweist sich die Gewinnung von Säurebromiden auf diesem Umwege bequemer, den schon LIEBIG und WÖHLER zur Gewinnung von Benzoyljodid benutzten, indem man so verfährt, daß man die so leichtgänglichen Säurechloride mit einem geeigneten Bromsalz umsetzt. Das

<sup>1</sup> B. 28. 1293. — <sup>2</sup> B. 27. 1211.

gen Fällen zu derartigen Umsetzungen bereits verwendeten Salze finden am Schlusse des Kapitels. Diese Art der Säurebromidgewinnung ist als Wissens noch nicht auf ihre Verwendbarkeit geprüft.

### Phosphorchlorobromid.

Statt des Phosphorpentabromids wird häufig das Phosphorchlorobromid  $\text{Br}_2$  verwendet. LADENDURG und FRIEDEL zeigten wohl zuerst, daß es organischen sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber durchaus dem Fünfbromphosphor ähnlich verhält. Man erhält es durch Einwirkung von  $\text{Br}_2$  auf Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur. Nach MICHAELIS<sup>1</sup> läßt man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so, daß diese zur Hälfte davon erfüllt ist. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet, und durch Umkehren der Röhre läuft das überschüssige Phosphorchlorür von den Krystallen des Chlorobromids ab. Diese von gelber Farbe zerfallen bereits bei 35°.

Es kann z. B. nach Art des Tribromids und Pentabromids zum Ersatz Sauerstoffes der Aldehydgruppe dienen, denn PATERNO und PISATI<sup>2</sup>

benutzten mit seiner Hilfe Aldehyd  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  in Äthylidenbromid  $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  über und MICHAELIS<sup>3</sup> erhielt mit ihm aus dem Butylaldehyd das Butylidenbromid.

### Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure findet hauptsächlich auf folgende drei Arten für Bromierungszwecke Verwendung. Einmal durch ihre Einwirkung auf Diazosalze. Die Methode leidet daran, daß der Verlauf durchaus kein glatter sein pflegt, und ist jetzt durch Verwendung des Kupferbromürs oder feinsten Kupfers (siehe im Kapitel „Chlorieren“) für diesen Zweck ganz in den Hintergrund gedrängt. Zweitens führt sie mit Alkoholen erhitzt oder in *liquore nascendi* auf sie einwirkend, diese in gebromte Kohlenwasserstoffe über. Und die Alkohole mehrwertig, so werden aber nicht alle Hydroxylgruppen gleichzeitig ersetzt. Drittens liefert sie durch Addition an ungesättigte Verbindungen gebromte Körper.

Das Verhalten diazotierter Verbindungen gegenüber Bromwasserstoffsäure ist folgende Mitteilung:

Man thut meist gut, wenn man auf diesem Wege zu bromierten Produkten kommen will, die Lösung des Diazosalzes statt mit starker Bromwasserstoffsäure allein, lieber mit starker Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu versetzen. Dadurch wird die Bildung eines Perbromids in der Flüssigkeit veranlaßt, welches dann beim Kochen mit Alkohol in einen substituierten bromhaltigen Körper unter Wiederabspaltung des addierten Broms über-

<sup>1</sup> B. 5. 9. — <sup>2</sup> Ann. 221. 137. — <sup>3</sup> B. 14. 2105.



geht. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichungen gegeben:



Die Ausbeuten des Verfahrens lassen nach RICHTER<sup>1</sup> oft, aber immer, viel zu wünschen übrig.

Denn er kam nach dieser Methode auf dem Umwege über das bromid, ohne den die Ausbeuten unbefriedigender sind, quantitativ Tribromanilin  $\text{C}_6\text{H}_2\text{.Br}_3\text{.NH}_2$  zum Tetrabrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$ , als er es mit Eisessig übergoss, salpetrige Säure einleitete, bis alles in Lösung gewar, und zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung konzentrierte Bromwasserstoffsäure und Bromwasser fügte. Sie erstarrte sofort zu Krystallen des Tribrombenzoldiazobromids  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_5\text{N}_2\text{Br}$ . Kochte er nunmehr mit weiterem Zusatz von Eisessig bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so krystallisierte beim Erkalten das Tetrabrombenzol aus.

Nach JACKSON und BANCROFT<sup>2</sup> ist dem Tetrabrombenzol, wenn es nach diesem Verfahren dargestellt wird, manchmal Pentabrombenzol beige gemischt.

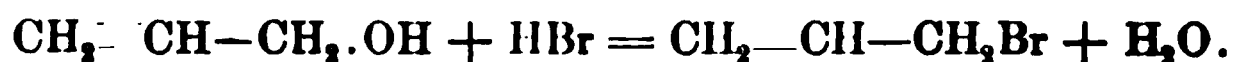
Zur Überführung von Alkoholen in gebromte Kohlenwasserstoffe leitet man die Bromwasserstoffsäure gasförmig in sie ein. Soll sie ganz trocken sein, so leitet man sie über Phosphorpentoxyd. Das Gemisch erhitzt man sodann, wenn es nötig sein sollte, im Einschlussrohr etwa auf 100°. Wollen aber nicht vergessen, daß es oft bequemer sein wird, an Stelle der Säure ihr Brom nebst Phosphor auf den Alkohol zur Einwirkung zu bringen.

VELEY<sup>3</sup> sättigte z. B. trockenes Glycerin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  mit trockenem Bromwasserstoff, wusch hierauf mit Kalilauge, an deren Stelle man sicher besser eine Alkalikarbonatlösung nimmt, und destillierte unter mindertem Druck. Er kam so zum Monobromhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br.}(\text{OH})_2$ .

So wenig bequem diese Art des Arbeitens mit Bromwasserstoff ist, gestaltet sich dagegen seine Anwendung in statu nascendi zu einer fast vollkommenen, und die beste Darstellung des Bromäthyls ist wohl immer die von DE VRIJ<sup>4</sup> angegebene. Man übergießt hierzu nämlich einfach 4 Teile pulvertes Bromkalium mit 5 Teilen einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil 96prozentigem Alkohol, welches Gemisch also die Bromwasserstoffsäure in Freiheit setzt, worauf man nach ein bis zwei Stunden destilliert und fraktioniert.

Doch darf die Bromwasserstoffsäure keine Gelegenheit zur Addition haben, sonst kann dieses die Ausbeute sehr verringern.

Nach GROSHEINTZ<sup>5</sup> soll man Allylbromid, das ist Monobrompropyl, so darstellen, daß man Bromkalium mit 50prozentiger Schwefelsäure übergießt und zu dieser erwärmten Lösung Allylalkohol tropfen läßt



Nach MERLING<sup>6</sup> erhält man aber, weil sich auch bromreichere Öle bilden, was bei der Doppelbindung im Alkohol infolge von Addition von 1

<sup>1</sup> B. 8. 1428. — <sup>2</sup> B. 23. R. 459. — <sup>3</sup> Ch. N. 47. 39. — <sup>4</sup> J. B. 1857.

<sup>5</sup> B. Par. 30. 98. — <sup>6</sup> Ann. 278. 11.



Sauerstoff nicht auffallen kann, auf diesem Wege nur 105 g Allylbromid aus 100 g Allylalkohol. (Was sich bei dieser Addition bildet siehe am Schlusse meiner Mitteilungen über die Bromwasserstoffaddition.) Leitet man dagegen in Allylalkohol unter Abkühlung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung, so entspricht die erreichbare Gewichtszunahme zufällig einem Molekül, so daß man es nicht einmal durch Wägung zu konstatieren braucht. Schon während des Leitens scheidet sich Allylbromid ab, und mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler vollendet die Reaktion. Das durch Waschen mit Natronlauge und schließlich Wasser gereinigte Allylbromid siedet nach dem Trocknen mit Calciumchlorid sofort konstant bei 70—71°, und die Ausbeute beträgt über 93% der Theorie, indem er aus 840 g Allylalkohol 1620 g Allylbromid erhielt.

Zur Addition an ungesättigte Verbindungen verwendet man die Bromwasserstoffsäure entweder in wässriger oder eisessigsaurer Lösung. Das Allgemeine über Additionen an ungesättigte Verbindungen ist uns von Seite 297 bekannt.

FITZIG und BINDER<sup>1</sup> übergossen z. B. Zimtsäure  $C_6H_5-CH=CH-COOH$  mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, schüttelten gut um und trierten nach 2 Tagen, worauf sich die Ausbeute an Bromhydrozimtsäure  $H_5CBr-CH_2-COOH$  als quantitativ erwies.

Eisessig löst bei gewöhnlicher Temperatur 68% Bromwasserstoff, und mit dieser Lösung erhitzen ANSCHÜTZ und KINKUTT<sup>2</sup> die Zimtsäure kurze Zeit im Einschlußrohr, um ebenfalls zur Bromhydrozimtsäure zu kommen.

Aber die Temperatur kann auf die Art der Anlagerung von Einfluß sein. So fanden KRAUT und MERLING,<sup>3</sup> daß durch Anlagerung von Bromwasserstoff (als rauchende HBr zur Reaktion benutzt) bei 100° aus der Atropasäure  $\beta$ -Bromhydratropasäure entsteht, während, wenn man nach FITZIG<sup>4</sup> die Addition bei 0° sich vollziehen läßt,  $\alpha$ -Bromhydratropasäure erhalten wird.

Ebenso giebt trockenes Bromwasserstoffgas mit trockenem Allylbromid  $I_3=CH-CH_2Br$  hauptsächlich Trimethylenbromid  $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$ , während die Gegenwart eines Lösungsmittels oder feuchte Säure die Entstehung von Propylenbromid  $CH_3-CHBr-CH_2Br$  begünstigen. Letzteres bestreitet GOMOLEZ.<sup>5</sup>

### Kalium-(Natrium)-Hypobromit.

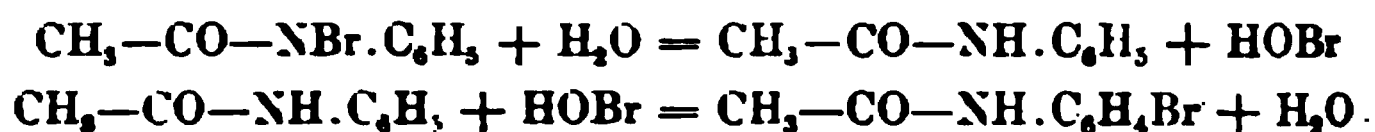
Wir erfuhren im vorausgehenden, daß durch Ansäuern von Kalium- oder Natriumhypobromitlösungen Brom in statu nascendi zur Einwirkung gebracht wird, und z. B. SLOSSON auf diesem Wege Acetanilid quantitativ in Acetbromanilid übergeführt hat. Wendet man jedoch schwache Säuren an, so geht aus der Lösung nicht Brom, sondern die unterbromige Säure frei machen, so wird man andere Resultate erzielen. Als solche Säuren empfehlen sich Kohlensäure und namentlich Borsäure, wie wir auch beim Chlorieren mit perchlorigsaurem Kalk sehen werden.

Leitete SLOSSON<sup>6</sup> durch die klare Lösung, welche er erhielt, wenn er 18 g Kali in 140—180 g Wasser löste, 16 g Brom zufügte und hierzu

<sup>1</sup> Ann. 195. 132. — <sup>2</sup> B. 11. 1221. — <sup>3</sup> Ann. 264. 320.

<sup>4</sup> Ann. 195. 147. — <sup>5</sup> B. 23. R. 459. — <sup>6</sup> B. 28. 3266.

eine gesättigte Lösung von Acetanilid  $\text{CH}_3\text{—CO—NH.C}_6\text{H}_5$  setzte, ein Kohlensäurestrom, so fielen alsbald Krystalle von Bromaminobenzol  $\text{CH}_3\text{—CO—NBr.C}_6\text{H}_5$  aus. Aber in viel reinerer Form und in einer Ausbeute 90% der Theorie wurden sie erhalten, als er zu einer Lösung, die einen großen Überschuss an Hypobromit enthielt, eine gesättigte Lösung von Essigsäure in Wasser setzte. Schon in wenigen Stunden geht dieser Körper in Gegenwart von Feuchtigkeit in Acetparabromanilid über, welche Umlagerung man wohl im Sinne folgender Gleichungen



sich verlaufend denken muß.

Die Wirkung der Hypobromitlösungen ohne Säurezusatz ist im allgemeinen schwer vorauszusehen, so ließen CIAMICIAN und SILBER<sup>1</sup> eine 1%ige Lösung von unterbromigsaurem Kalium auf Pyrrol wirken und erhielten dadurch hauptsächlich Bibrommaleinimid. Für gewöhnlich gehen aber diesem Wege Substanzen aller Art in Bromoform  $\text{CHBr}_3$  über, ja wenn sehr verdünnte Lösungen angewendet, liefern sie sogar Tetrabromkohle  $\text{CBr}_4$ . Von WALLACH<sup>2</sup> rührt die letztere Beobachtung her, und er erklärt die Bildung des Tetrabromkohlenstoffs so, daß in der stark verdünnten Lösung die Zersetzung verlangsamt und so dem Brom Gelegenheit geboten ist, nascentes Bromoform, welches sich in konzentrierteren Lösungen sogleich solches ausscheidet, einzuwirken, bevor es sich als feste Masse dieser Reaktion entziehen kann.

Damit hat WALLACH auf einen Punkt hingewiesen, der für alle Halogenisierungen, wenn die Einführung von viel Halogen beabsichtigt ist, von Wichtigkeit sein muß. Handelt es sich um Herstellung hochhalogenisierter Präparate in Gegenwart von Lösungsmitteln, so wähle man also Beschaffenheit und Menge des Lösungsmittels so, daß die anfänglich entstehenden niedrigeren Halogenierungsstufen nicht zur Ausscheidung in festem Zustande gelangen. Andererseits muß es wohl im Anschluß hieran möglich sein, Menge und Beschaffenheit eines Lösungsmittels so zu wählen, daß gerade die beabsichtigte Halogenierungsstufe aus ihm unlöslich ausfällt, und so leicht gewonnen werden kann.

COLLIE<sup>3</sup> konstatierte die Entstehung von Tetrabromkohlenstoff unter diesen Bedingungen aus Alkohol, Aceton, Glycerin, Zucker, Citronenalkalien Alkaloiden, die er geprüft hat, u. s. f. Er giebt an, daß die Ausbeute meist gering ist. Relativ große Mengen vermochte er nur aus Kohlenstoff und Ozon zu erhalten. Wie sehr jedoch auch hier die Versuchsbedingungen maßgebend sind, ergibt sich aus dem folgenden Patent, das den Tetrabromkohlenstoff durch Anwendung sehr verdünnter Lösungen, also auf der Collie'schen vergeblich versuchten Weise, zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht hat.

Man löst 1 g. B. in 8 kg. Aceton in 100 Liter Wasser. Der Lösung werden 1 Liter Natronlauge vom spez. Gew. 1.33 und dann

<sup>1</sup> Ber. 1873, 1. 273. — <sup>2</sup> Ber. 1873, 1. 273. — <sup>3</sup> Ber. 1894, 1. 263.

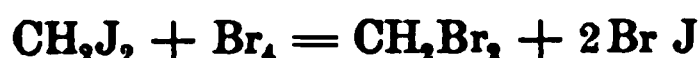
nach 15—18 kg Brom zugesetzt. Dabei darf das Brom nie vorherrschend sein. Nach einigem Stehen der Flüssigkeit setzt sich der entstandene Tetraäthylenkohlenstoff zu Boden. Arbeitet man in nicht so starker Verdünnung, erhält man auf gleichem Wege Bromoform z. B. aus Lävulinsäure, Acetinsäure, Mesityloxyd u. s. w.

### Einführung von Brom an die Stelle von Chlor und Jod.

Das Brom ist imstande, aus manchen Verbindungen direkt Jod auszuwaschen und an seine Stelle zu treten. Außerdem kann für diesen Zweck Kupferbromid Verwendung finden, und mit Borbromid können geradezu überraschende Resultate erzielt werden. Die weiter versuchten Bromverbindungen sind bisher ohne Wichtigkeit geblieben.

MEYER und MÜLLER<sup>1</sup> finden die Methode sehr zweckmässig zur Gewinnung von Isopropylbromid. Brom wirkt nämlich auf das aus Glycerin so gewinnbare sekundäre Propyljodid mit äusserster Heftigkeit unter massenhafter Jodabscheidung ein. Man erhält die beste Ausbeute, wenn man das doppelte der theoretischen Menge an Brom anwendet.

HENRY erhielt nach der Gleichung



Dimethan, indem er das gebildete BrJ mit Kalilauge fortnahm.

Nach BILTZ<sup>2</sup> kommt man vom Dijodäthylen, das jetzt leicht nach ihm erhalten ist (siehe im Kapitel „Jodieren“), wenn man es mit Brom überführt, wobei sich die Mischung stark erwärmt, sogleich zum Tetrabromäthan, welches durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhalten wird.

Zur Überführung organischer Jodide in Bromide ist auch das Kupferjodid wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol sehr verwendbar. Mischt man seine Lösung mit Jodallyl z. B., so entsteht nach der Gleichung



Niederschlag des unlöslichen Kupferjodürs und Bromallyl.

Das, wie die Gleichung zeigt, frei werdende Brom kann allerdings bei diesen Umsetzungen störend wirken. Nach BERTHELOT<sup>3</sup> würde vielleicht Zusatz von fein verteiltem Kupfer diesen Übelstand beheben.

Mit Bromkalium und Bromsilber lassen sich auch derartige Umsetzungen anstellen, meist sind sie aber nicht glatt, und die Ausbeuten sehr schlecht.

Auch Aluminiumbromid kann in diesem Sinne Verwendung finden. Denn nach GUSTAVSON<sup>4</sup> gehen die Chlorkohlenstoffe  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  durch Ueberführung in die entsprechenden Bromide über.

BESSON<sup>5</sup> gelang die Darstellung des bis dahin unbekannten, dem Phosgen entsprechenden Dibromkohlenoxyds auf dem Wege, daß er Borbromid mit

<sup>1</sup> B. 15. 1904. — <sup>2</sup> B. 30. 1208. — <sup>3</sup> Ann. 100. 124. — <sup>4</sup> B. 14. 1709.  
<sup>5</sup> Cr. 120. 190.

der Hälfte seines Gewichtes Phosgen 10 Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzte. Durch Fraktionieren des Röhreninhalts trennte er hernach zunächst das bei der Reaktion entstehende Borchlorid möglichst vom Rückstande. Was bei 30—40° und 60—70° übergegangen war, wurde in mit Eis versetzter Natriumhyposulfitlösung gegossen, die den Rest des Borchlorids und freies Brom entfernte. Was nunmehr bei 35—37° siedete, erwies sich als COCl<sub>2</sub>, Chlorbromkohlenoxyd, während COBr<sub>2</sub>, das Dibromkohlenoxyd eine schwach gelbe, bei 63—66° siedende Flüssigkeit ist, die in ihren Eigenschaften dem Phosgen ähnelt.

Wenn im Chlorbromkohlenoxyd die Halogene nacheinander reagieren, worüber wir näheres bei der Darstellung der „gemischt halogenisierten Verbindungen“ hinsichtlich anderer gemischt halogenisierter Körper hören werden, so könnte ihm eine große Zukunft bevorstehen, denn die Anzahl der dann mit seiner Hilfe darstellbaren gemischten Ketone müßte ja eine erschöpfliche sein.

### Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen.

Über das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe hat VICTOR MEYER zahlreiche Versuche anstellen lassen. HERZFELDER,<sup>1</sup> der an diesen beteiligt war, hat schließlich aus der Gesamtheit der Arbeiten folgendes Gesetz ableiten können.

Während alle Monochloride und Monobromide bei weiterer Einführung eines Chloratoms oder Bromatoms Körper liefern, welche an demselben Kohlenstoff nur ein Halogenatom enthalten, und während alle Bromide, mögen sie nun wenig oder viel Bromatome enthalten, bei weiterem Bromieren immer Polybromide liefern, welche an einem Kohlenstoff nur ein Bromatom enthalten, verhält sich das Chlor nur bis zum Eintritte des zweiten Chloratoms ebenso. Vom Eintritte des dritten Chloratoms an verhalten sich Chlor und Brom gänzlich verschieden: von nun ab treten die neu eingeführten Chloratome an vielen der hierauf untersuchten Fälle gerade mit Vorliebe an Kohlenstoffatomen an, welchen sich bereits Chlor befindet.

Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenierten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch für das Brom, von welchem, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution niemals mehr als ein Atom an 1 Kohlenstoffatom gebracht werden kann. Bei der Einführung eines dritten Chloratoms tritt dies dagegen häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom.

Bromide, welche an jedem Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden halten, lassen sich glatt nicht weiter bromieren, Chloride nehmen noch weiteres Chlor auf. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei der glatten Bromierung gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält: Methan 1, Äthan 2, Propan 3 Bromatome; ferner, soweit die vorliegenden Versuche zu schließen erlauben, Butan 4, Hexan 6, Heptan 7, Oktan 8 Bromatome.

<sup>1</sup> B. 26. 2432 und 27. 489.

erhalten der Chloride ist von dem der Bromide so vollständig, dass das symmetrische Trichlorpropan,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , aus einem einzigen der 4 bereits bekannten Dichlorpropane zu er-

Vom Propylenchlorid ausgehend, bekam er ein Trichlorid, das noch Gruppe enthält; diese Methylgruppe ist durch Chlor so schwer an- als es nicht möglich war, nur in diese Gruppe ein Chloratom ein- dern es wurde stets gleich ein Pentachlorpropan erhalten, welches mer noch die Methylgruppe unangegriffen enthält, wofür sein edepunkt spricht.

nden im vorangehenden nähere Angaben über:

id S. 296. 321.	Bromfuril S. 285.	Bromxylylenbromid S. 312.
italid S. 296.	Bromhexahydrobenzoesäure	Butylidenbromid S. 319.
S. 310. 320.	S. 314.	
d S. 305.	Bromhydratropasäure	Chloralixarin S. 302.
nid S. 316. 319.	S. 321.	Chlorbrombenzoesäure
S. 320. 323.	Bromhydrin S. 320.	S. 290.
edibromür	Bromhydroximsäure	Chlorbromkohlenoxyd
	S. 321.	S. 324.
	Bromkampfersäure S. 282.	Chlorfumarsäure S. 316.
	Bromlävulinsäure S. 294.	
id S. 317.	Bromnaphtalinsulfosäure-	Diazobenzolperbromid
S. 288.	bromid S. 315.	S. 292.
id S. 288.	Bromnaphtylamin S. 296.	Dibromaldehyd S. 295.
S. 286.	Bromnitrobenzol S. 304.	Dibromalloximsäureester
reester S. 316.	Bromnitromethan S. 303.	S. 299.
. 310. 320.	309.	Dibromanthrachryson
nsteinsäure	Bromnitroximsäure	S. 302.
3.	S. 300.	Dibromanthranilsäure
S. 302.	Bromoform S. 322.	S. 285.
320. 323.	Bromoxybenzaldehyd S. 293.	Dibromanthrapurpurin
luolsulfosäure	Bromoxybenzoesäure S. 305.	S. 302.
	Brompentamethylphoro-	Dibrombenzidin S. 297.
nzol S. 323.	glucin S. 291.	Dibrombenzoesäure S. 294.
293.	Bromphenol S. 289. 295.	Dibrombenzol S. 304.
S. 289. 296.	Bromphenylbernsteinsäure	Dibrombernsteinsäure
äure S. 314.	S. 318.	S. 299.
hyd S. 308.	Bromphenylmethylfur-	Dibrombrenztraubensäure
iure S. 287.	furantetrabromid S. 285.	S. 294.
	Bromphtalimid	Dibrombuttersäure S. 298.
S. 285. 309.	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NBr}$ S. 290.	Dibromcollidin (aus Colli-
romid S. 286.	Brompikrin S. 308.	dinkarbonsäure) S. 303.
nsäure S. 287.	Brompiperidin S. 309.	Dibromdinitrostilben S. 299.
	Brompropionsäure S. 306.	Dibromessigsäure S. 306.
nsäureester	Brompropionsäureester (aus	Dibromhexahydrophthal-
säureester)	Milchsäureester) S. 316.	säure S. 314.
	Brompropionylphenetidin	Dibromkohlenoxyd S. 323.
ubensäure	S. 312.	Dibromkrotonsäure S. 300.
	Brompropylen S. 320.	Dibromlävulinsäure S. 294.
urechlorid	Bromsaligenin S. 290.	Dibrommaleinimid S. 322.
	Bromtoluidin S. 288.	Dibromnaphtalin S. 268.
zol (aus der	Bromtoluylsäure S. 285.	Dibromnitrobenzol S. 304.
S. 301.	291.	Dibromoxybenzaldehyd
S. 306. 316.	Bromwasserstoffdarstellung	S. 293.
aus der Sulfo-	S. 281.	Dibromphtalsäure S. 307.
01.	Bromwasserstofflösung sp.	Dibrompimelinsäure S. 314.
re S. 294. 306.	G. d. S. 281.	Dibrompropan S. 324.

*Dibrompropylalkohol* S. 287.  
*Dibromsaligenin* S. 290.  
*Dibromsebacinsäure* S. 318.  
*Dibromsulfanilsäure*  
 S. 295.  
*Dibromtoluidin* (aus der  
*Sulfosäure*) S. 287. 288.  
*Dibromtoluylsäure* S. 291.  
*Dibromzimtsäure* S. 298.  
 299.  
*Dichloralixarin* S. 302.  
*Dichlordibrompropionsäure*  
 S. 300.  
*Dicyanstilben* S. 286.  
  
*Hexabrombenzol* S. 304.  
 306. 308.  
*Hexabromnaphthalin* S. 304.  
*Hexachlordibromacetyl-*  
*aceton* S. 282.  
*Hexajodaceton* S. 303.  
  
*Isodibrombernsteinsäure-*  
*anhydrid* S. 298.  
  
*Oktobromanthracen* S. 306.  
*Oktobromdinaphtylamin*  
 S. 304.

*Oktobromdipropargyl*  
 S. 300.  
  
*Pentabromaceton* (aus *Ace-*  
*tondikarbonsäure*) S. 302.  
*Pentabromanthrachinon*  
 S. 285.  
*Pentabrombenzol* S. 305.  
 320.  
*Pentabromnaphthol* S. 304.  
*Pentachlorpropan* S. 325.  
*Pikolinbrompropionsäure*  
 (aus *Pikolinmilchsäure*)  
 S. 317.  
*Propylbromid* S. 323.  
*Propylenbromid* S. 306. 321.  
  
*Tetrabromäthan* S. 323.  
*Tetrabromäthylpyrrol*  
 S. 292.  
*Tetrabrombenzol* S. 320.  
*Tetrabromkohlenstoff* S. 306.  
 322.  
*Tetrabromkrotonsäure*  
 S. 300.  
*Tetrabromphenolphthalein*  
 S. 293.

*Tetrabromphtalsäure* S. 300.  
*Tetrabromphtalsäure-*  
*anhydrid* S. 307.  
*Tetrabrompyrrol* S. 292.  
*Tetrabrompyrrolkarbon-*  
*säure* S. 292.  
*Tetrabromsebacinsäure*  
 S. 318.  
*Tetrabromterpen* S. 291.  
*Tetrabromxylol* S. 304.  
*Tiglinsäuredibromür*  
 S. 300.  
*Tribromaldehyd* S. 295.  
*Tribromanilin* S. 295.  
*Tribrombenzol* S. 307.  
*Tribromflacopurpurin*  
 S. 295.  
*Tribromkampfer* S. 316.  
*Tribromkrotonsäure* S. 300.  
*Tribromphenol* S. 289.  
*Tribromphenolbrom* S. 300.  
*Tribrompycurin* S. 290.  
*Tribromresorcin* S. 296.  
*Trimethylenbromid* S. 321.  
  
*Xylylenbromid* 286.

## Chlorieren.

*Darstellung des Chlors.*

*Anwendungsweisen des Chlors.*

*Abwägen des Chlors.*

*Entfernen von überschüssigem Chlor und Chlorwasserstoff.*

*Einwirkung von Chlorgas.*

*Chlor in Lösungsmitteln.*

*Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.*

*Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern.*

*Weitere Chlorierungsmittel.*

*Einführung von Chlor an Stelle von Brom und Jod.*

Man führt Chlor in organische Verbindungen durch direkte Einwirkung von Chlorgas ein. Auch hat man Chlorüberträger.

Als Chlorüberträger haben etwa folgende Verwendung gefunden:

Antimonchlorid.

Eisen, Eisenchlorid.

Jod.

Molybdänpentachlorid.

Phosphorpentachlorid.

Schwefel.

Zinkchlorid, Zinn.



Außerdem hat man folgende Reagentien zum Chlorieren benutzt:

Chlorid, Antimonpentachlorid.

Calciumhypochlorit, Chlorige Säure, Chlorjod, Chromoxychlorid, Cyanurchlorid, Phosphorochlorür.

Phosphor, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid.

Schwefel, Schwefelchlorür, Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.

Sulfurylchlorid.

Schließlich läßt sich auch Chlor in manchen Fällen gegen Brom und andere Verbindungen austauschen.

Bei weitem am meisten finden das Chlorgas und das Phosphorpentachlorid zum Chlorieren Verwendung.

### Darstellung des Chlorgases.

Chlorgas wird entwickelt durch Übergießen eines Gemisches aus 5 Teilen Salz und 5 Teilen Braunstein mit einer kalten Mischung von 6 Teilen Wasser mit 12 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges gelindes Erhitzen. Das Verfahren, welches Verfasser stets benutzt, liefert einen mäßigen, fast trocknen Chlorstrom.

Neuerdings empfiehlt KLASON,<sup>1</sup> das Gas aus Braunstein und Salzsäure in einem von ihm beschriebenen thönernen Apparate zu entwickeln. Auf die Verwendung des Chlorkalks als Chlorquelle für Laboratorien hat wohl zuerst schon KÄMMERER hingewiesen.<sup>2</sup> Als dann WINKLER<sup>3</sup> im Jahre 1887 erklärte, daß sich der Prozeß der Zersetzung des Chlorkalks durch Salzsäure, wenn man den Chlorkalk mit Gips formt, im KIPPSchen Apparate durchführen lasse, fand die Methode viele Anhänger. Nach KLASON<sup>1</sup> hat man Formen gar nicht nötig, sondern kann ihn als Pulver verwenden. Trotzdem ist die Bereitungsweise so ziemlich wieder verlassen, weil ihr, wenn man längere Zeit benutzt, mancherlei Übelstände anhaften.

Seitdem die Badische Anilin- und Sodafabrik<sup>4</sup> flüssiges Chlor in den Handel bringt, das seiner Reinheit halber sehr zu empfehlen ist (siehe weiter unten), sind größere Laboratorien zu seinem Gebrauche übergegangen und sind sicher bei der bequemsten Methode angelangt. Dieses flüssige Chlor läßt sich bei Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther nach HERZFELDER<sup>5</sup> gut in Glasröhren einschmelzen, wobei man gleichzeitig etwas Eisendraht als Überträger zusetzen kann.

Entwickelt man Chlorgas, wie es viel geschieht, durch Erhitzen von Calciumhypochlorat mit Salzsäure, so darf man nicht übersehen, daß dem Gase Chlordioxyd beigemischt ist. Dieses verdankt nach SCHACHERL<sup>6</sup> seine Entstehung der neben der Hauptreaktion



ablaufenden Nebenreaktion



<sup>1</sup> B. 23. 330. — <sup>2</sup> B. 9. 1548. — <sup>3</sup> B. 20. 184.

<sup>4</sup> D. R.-P. 50329 und Ann. 259. 100. — <sup>5</sup> B. 26. 1258. — <sup>6</sup> Ann. 182. 196.



Die Menge des Chlordioxyds schwankt je nach der Temperatur, bei welcher man arbeitet. Sie kann höchstens bis auf 5% heruntergedrückt<sup>1</sup> werden. Nach des Verfassers Erfahrungen ist es z. B. unmöglich, mit so entwickeltem Chlorgas Chlorstickstoff herzustellen.

Weiter hat sich bekanntlich herausgestellt, daß auf elektrolytischen Wege dargestelltes Chlor nicht zweckmäßig zur Herstellung von Chlorkalk ist. Denn es beeinflusst den Kalk in anderer Weise, als das auf chemischen Wege dargestellte Gas. Dieses soll nach SINDING<sup>2</sup> davon herrühren, daß das elektrolytisch entwickelte Chlor oder sicher ein Teil von ihm sehr viel aktiver ist, als das nach älteren Verfahren gewonnene. Deshalb soll es in der Lage sein, den im Kalk enthaltenen Sauerstoff aus dieser Verbindung auszutreiben, so daß man an Stelle des Hypochlorits im Chlorkalk Chlorid erhält, was nach ihm durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:



während doch der Prozeß in folgender Weise etwa vor sich gehen sollte:



Vielleicht lassen sich daher mit elektrolytisch entwickeltem Chlor auch Wirkungen auf organische Körper erzielen, die mit gewöhnlichem Chlor nicht zu erreichen sind, bzw. stört es den Verlauf mancher mit letzterem durchführbaren Reaktion. Nach SINDING muß man elektrolytisches Chlorgas 700—800° erhitzen, bis es sich nach dem Abkühlen wie sonstiges Chlor verhält, die eine Modifikation(?) ist also nur sehr schwer in die andere überzuführen. Darauf mag sich auch eine Bemerkung in folgenden Angaben beziehen.

Von besonderem Interesse über Chlorieren im Fabrikbetriebe sind natürlich sicherlich die Mitteilungen BRUNCKs<sup>3</sup> in seiner in großen Zügen gegebenen Darstellung der gegenwärtigen synthetischen Gewinnung des Inders über die wir im Kapitel „Oxydation“ nähere Angaben finden werden, in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die während des Druckes dieses Buches erschienen: „Da sowohl die Darstellung der erforderlichen Mengen Chlorsäure, als auch die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure große Mengen Chlor erforderten, so mußte hierfür eine billige Quelle geschaffen werden. (1901) doch schon jetzt (1901) gegen 2 Millionen Kilogramm Eisessig jährlich chlorieren. Weder das WELDONSche<sup>4</sup> noch das DEACONSche<sup>5</sup> Verfahren konnten hier genügen, das erstere, weil danach das Chlor zu teuer blieb, das letztere, weil es ein zu verdünntes Chlor lieferte.“ Die Fabrik erwarb deshalb das beste zur Zeit bekannte Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chlor aus Chloralkalien. „Nur im Punkte der Reinheit genügte das nach dem SINDINGschen Verfahren gewonnene Chlor noch nicht unseren hohen Ansprüchen. Da wir uns zu Gute, daß wir in unserem Chlorverflüssigungsverfahren ein Mittel hatten, das Chlor in reinster Form darzustellen.“

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 7. 17.

<sup>2</sup> D. R.-P. 99767.

<sup>3</sup> B. 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, S. LXXXII.

<sup>4</sup> also Braunsteinregenerierungsverfahren.

<sup>5</sup> also Oxydation der Salzsäure mit Luft in Gegenwart von Kontaktsubstanz.

## Anwendungsweisen des Chlors.

Man läßt Chlorgas für sich oder mit anderen Gasen verdünnt auf die Substanzen wirken. Das zu chlorierende Material kommt unverdünnt, verdünnt, oder in Lösungsmitteln aufgeschwemmt oder gelöst zur Verwendung. Weiter läßt man das Chlorgas in statu nascendi wirken, und schliesslich läßt man es von ungesättigten Verbindungen addieren.

Auch hier werden sich wie beim Bromieren Fälle anreihen, die zeigen, daß man manche Chlorderivate besser auf Umwegen als durch direkte Einwirkung von Chlor auf das eigentliche Ausgangsmaterial darstellt.

Des weiteren gilt auch vieles allgemeine über das Chlorieren, von dem wir bereits beim Bromieren über das Arbeiten mit diesem Halogen hörten.

## Abwägen des Chlors.

### Entfernen von überschüssig zugesetztem Chlor.

Im allgemeinen pflegt man, im Gegensatz zum Arbeiten mit Brom, nicht gerade mit bestimmten Mengen Chlor zu arbeiten. Weil deren Bestimmung nicht bequem ist, wird sie häufig vernachlässigt. Das ist gewiß mit einem Grund, aus dem die Erfolge des Chlorierens mit Chlorgas so oft hinter denen des Bromierens mit Brom zurückstehen. Hat man aber eine genau berechnete Quantität von Chlor einzuführen, so entwickelt man sie aus abgewogenen Mengen von Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat und Salzsäure, und leitet schliesslich Kohlensäure durch den Apparat, um auch die letzten Reste Chlor zur Wirkung zu bringen. Dagegen sind die käuflichen mit flüssigem Chlor gefüllten Gefäße zu schwer, als daß man die kleinen Mengen Chlor, um die es sich in den Laboratorien fast immer handelt, durch ihre Gewichtsabnahme konstatieren könnte, während technisch auf diesem Wege die Menge des zur Verwendung gelangenden Chlors durch Abwägen ebensogut wie die des Broms bestimmt werden kann.

Kleine Mengen Chlor, die quantitativ zur Wirkung gelangen sollen, bringt man mit völliger Sicherheit im Einschlußrohr zur Wirkung, wie wir Seite 80 bereits ausführlich mitgeteilt haben.

Im allgemeinen wird jedoch der umgekehrte Weg beim Wägen des Chlors eingeschlagen, indem man nicht das Chlor sondern das Gefäß samt seinem Inhalt wägt, in welches das Chlor eingeleitet wird, und nun aus dessen Gewichtszunahme die Menge des in das zu chlorierende Material geleiteten Chlors zu erfahren sucht. Sehr zuverlässig wird die Methode ja im allgemeinen nicht sein, da während des Chloreinleitens das bei der Substitution sich bildende Chlorwasserstoffgas teils gelöst bleiben, teils entweichen wird, was die Wägung zu einer sehr ungenauen machen muß.

Allerdings ist die Erzielung grosser Genauigkeit auch hier nicht völlig ausgeschlossen, und folgendes Patent, welches zugleich zeigt, wie der Erfolg des Chlorierens unter Umständen geradezu vom quantitativen Arbeiten abhängt, lehrt uns ein hierzu brauchbares Verfahren.

Beim Einführen von Chlor in den Kern des m-Kresols  $C_6H_4<\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}$  wurden immer nur mehrfach substituierte Produkte<sup>1</sup> erhalten, was umso fallender sein mußte, als sich aus der Ortho- und Paraverbindung Monosubstitutionsprodukte<sup>2</sup> gewinnen lassen. Es gelingt jedoch, die Bildung von Dichlormetakresol zu verhüten und zu Monochlormetakresol zu kommen, wenn man genau bestimmbare Mengen Chlor in hinreichend verdünnter Lösung und bei niedriger Temperatur zur Einwirkung gelangen läßt, was man folgendermaßen erreicht.

10,8 kg reines Metakresol<sup>3</sup> werden mit der fünffachen Menge Eis verdünnt, worauf man in die durch Eis sorgfältig gekühlte Lösung genau zur Bildung von Monochlormetakresol nötige Menge Chlor einleitet. Chlorierung erfolgt natürlich nach der Gleichung



und so muß man so viel Eisessig verwenden, daß bei der Reaktionstemperatur sämtliche Salzsäure gelöst bleibt, sonst läßt sich der Endpunkt der Chlorierung durch Wägung nicht scharf bestimmen, und Bildung von Dichlormetakresol ist unvermeidlich. Nach beendeter Chlorierung gießt man die Eisessiglösung in viel Wasser, schüttelt mit Äther aus, und erhält nach Abtreiben des letzteren das rohe Reaktionsprodukt in Form eines hellgelben Öls. Bei dessen Destillation geht die Hauptmenge bei 235° über und erst die Vorlage zu Krystallen, die absolut chemisch rein und frei von Verunreinigungen sind.

In gleicher Weise kann man natürlich verfahren, wenn die betrachtete Verbindung mehrere Chloratome aufzunehmen vermag, ohne daß die Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit für Chlor erreicht wäre. Man unterzieht man dann auch hier den Prozeß, nachdem die berechneten Mengen eingeleitet.

Führen wir hier auch einmal einen Fall an, bei dem der nach dem soeben beschriebenen Patentes jetzt erreichbare Erfolg kurze Zeit nach dem Erscheinen desselben ausblieb, weil kein geeignetes Lösungsmittel zur Anwendung kam.

Die Darstellung des  $\omega_2$ -Tetrachlor-o-xylols  $C_6H_4<\overset{CHCl_2(1)}{\underset{CHCl_2(2)}{\parallel}}$  soll sein, wenn es sich um Herstellung größerer Mengen<sup>4</sup> handelt. Das Chlor wird nach den bisherigen Versuchen nur sehr langsam durch das heiße Xylol geleitet werden, weil sonst erhebliche Mengen des chlorierten oder auch chlorierten Kohlenwasserstoffs von der Salzsäure mitgeführt werden, alsdann die Gewichtszunahme den Maßstab für den Verlauf der Chlorierung nicht mehr abgeben kann. Die Ausbeute ist deshalb nie über 50% bringen gewesen. Die passende Verwendung eines Lösungsmittels würde also wohl abhelfen können, wobei man, falls es sich als nötig erweisen sollte, aus der heißen Flüssigkeit austretendes salzsaures Gas in hinter dem Flußkühler vorgelegten Alkali auffangen und mitwiegen könnte. Infolgedessen ist die schwierige Darstellung der Tetrachlorverbindung deshalb die Darstellung der Tetrabromverbindung als empfehlenswerter vorgeschlagen worden, hiernach wohl nicht mehr zutrifft.

<sup>1</sup> B. 19. 927. — <sup>2</sup> B. 16. 1598. — <sup>3</sup> D. R.-P. 90847. — <sup>4</sup> B. 28. 1890

Als Zeichen, daß ein Körper nicht mehr im stande ist Chlor aufzunehmen, betrachtet man die von freiem Chlor herrührende grünliche Färbung des Reaktionsprodukts. Solchen Überschuss kann man z. B. durch Zugabe von Natriumbisulfit entfernen, bequemer aber durch Verwendung von Natriumthiosulfat, weil dessen Lösung in konzentriertem Zustande so sehr viel schweflige Säure enthält. Ferner kann man ihn durch Erwärmen oder durch einen lebhaften Luftstrom bzw. indifferenten Gasstrom entfernen. Man tut in letzterem Falle die vollständige Entfernung am Nichteintritt in die Lösung von Jodkaliumstärkepapier,<sup>1</sup> indem man ein solches Reagensglas in den austretenden Luftstrom hält.

Auch Schütteln mit Quecksilber nimmt überschüssiges Chlor fort; dann muß man aber beachten, daß, wenn so behandelte Lösungen mit Äther ausgetrennt werden, in diesen Chlorquecksilber mit übergeht.

### Entfernen der Chlorwasserstoffsäure.

Will man die mit der Substituierung der Körper verbundene Bildung von Chlorwasserstoffsäure im Reaktionsgemisch unschädlich machen, weil sie dem Fortschritt der Reaktion unzuträglich ist, so wird man geeignete Oxydationsmittel wie Kaliumchlorat, Bleioxyd und ähnliches zugeben müssen. Auf die ganz unbedenkliche Verwendung des Kaliumchlorats wegen der im vorstehenden bereits erwähnten Bildung von Chlordioxyd sei hier nochmals hingewiesen, da sie leicht die Ursache der Bildung verunreinigter Produkte sein kann.

Wenn es sich um sehr beständige Körper handelt, kann auch Schwefelkohlenstoff hierzu dienen, indem dieses mit dem Chlorwasserstoff zu Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_2\text{SOCl}_2$  zusammentritt,  $\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{SO}_2\text{SOCl}_2$  und es bei höherer Temperatur abdestilliert (siehe Seite 339).

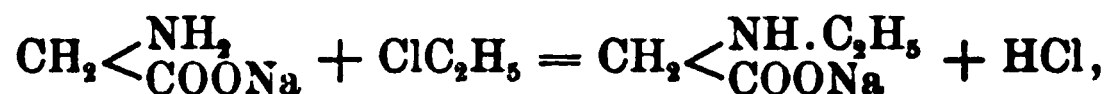
In sehr vielen Fällen wird aber angefeuchtetes Calciumkarbonat bei weitem geeigneter als irgend eines der genannten Mittel zur Absorption der entstehenden Salzsäure sein. Lösliche Karbonate sind natürlich nicht brauchbar, weil sie Veranlassung zur Entstehung von Kalium- bzw. Natriumhypochlorit geben würden. Hierfür sei folgender Fall angeführt:

BARBAGLIA<sup>2</sup> hat schon zur Darstellung von Chloraceton Chlor in Aceton verwendet. Er hat aber hierbei übersehen, daß unter dem Einfluß der sich bildenden Salzsäure Kondensation des Acetons nebenherläuft, und da der Hauptpunkt eines dieser Kondensationsprodukte nämlich des Mesityloxyds sehr viel von dem des Chloracetons verschieden ist, haben auch spätere Darsteller, die dieses ebenfalls nicht beachteten, das Chloraceton nicht rein erhalten können; so sagt TSCHERNIAK,<sup>3</sup> noch 18 Jahre nach BARBAGLIAS Veröffentlichung, daß dessen Verfahren allein für die Darstellung größerer Mengen von Chloraceton in Betracht kam, obgleich es selbst bei sorgfältigsten Arbeiten ein Präparat mit mindestens 15% fremden Beimengungen lieferte. Zu reinem Monochloraceton kommt man aber nunmehr leicht, wenn man nach FRITSCH<sup>4</sup> BARBAGLIAS Verfahren so abändert, daß man bei der

<sup>1</sup> B. 22. 2525. — <sup>2</sup> B. 7. 467. — <sup>3</sup> B. 25. 2631. — <sup>4</sup> D. R.-P. 69039.

Substitution des Acetons die Salzsäure im Momente des Entstehens in. Von ihm rührt die Verwendung des Calciumkarbonats für diesen Zweck her, und sein Verfahren ist folgendes: In ein Gefäß, welches von unten durch fließendes Wasser gekühlt wird und mit einem Rückflusskühler verbunden ist, bringt man etwa 10 Teile Marmor und 40 Teile Aceton. Dann leitet man einen nicht zu starken Chlorstrom ein, und läßt aus einem Trichter langsam Wasser, im Ganzen 18—20 Teile, zutropfen. Nach 24 Stunden werden die beiden Schichten, die sich inzwischen übereinander abgesetzt haben, getrennt. Die obere Schicht enthält Aceton und Monochloraceton. Sie wird sorgfältig fraktioniert. Das bei 118—120° siedende Produkt ist dann ein fast absolut reines Monochloraceton.

Gestattet möge sein, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß bei Gelegenheiten aller Art diese Methode zur Bindung entstehender Halogenwasserstoffsäure durch gleichzeitig anwesendes Calciumkarbonat angebracht werden kann. So kommt Calciumkarbonat bereits auch technisch<sup>1</sup> in Betracht, wenn es sich darum handelt, die Äthylierung von Amidosäuren mit Chloräthyl in absolut neutraler Lösung vorzunehmen. Dann verwendet man eben Natriumsalz der Amidosäure und das Chloräthyl in Gegenwart von Calciumkarbonat



welches die von der Reaktion gelieferte Salzsäure auch hier in statu nascendi bindet.

### Einwirkung von Chlorgas.

#### a) Unverdünntes Chlor.

Will man Chlor auf Flüssigkeiten wirken lassen, so kann man es direkt in diese einleiten.

Seine Einwirkung im direkten Sonnenlicht ist stets lebhafter, als im zerstreuten Tageslicht. So wirkt es auf Chloroform, welches dabei in Trichlorkohlenstoff übergeht, überhaupt nur unter dieser Bedingung, wenn man keinen Überträger anwendet.

Um das Chlor auf möglichst große Oberflächen wirken zu lassen, verfährt man etwa wie CLOEZ<sup>2</sup>. Er löste Citronensäure in ihrem annähernd halbfachen Gewicht Wasser, ließ diese Lösung auf Bimssteinstücke tropfen, indem zugleich von unten ihr ein Chlorstrom entgegengeleitet wurde, und erhielt so Pentachloraceton.

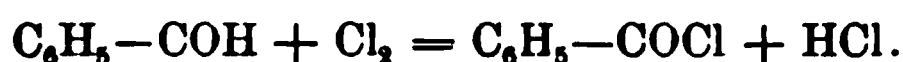
Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt hierbei die von BENZON und GEITNER<sup>3</sup> aufgestellte Regel, daß bei Gegenwart von Chlorüberträger das Chlor an den Ring tritt, wenn man in der Kälte arbeitet; chloret man dagegen bei Siedetemperatur, so geht es in die Seitenkette (siehe aber Seite 331). Auch ist bei Körpern der aromatischen Reihe die Temperatur von großem Einfluß darauf, an welchen Stellen am Ring die Chloratome gehen. So behauptete VARNHOLT,<sup>4</sup> daß, wenn man Phenol bei so niedriger Tempe-

<sup>1</sup> D. R.-P. 73128. — <sup>2</sup> B. Par. 39. 636. — <sup>3</sup> Ann. 139. 332.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 36. 22.

das Erstarren vermieden wird, mit Chlor behandelt, sich bis 43% o-Chlorphenol bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger neben dem gleichzeitig erhaltenen Parachlorphenol entsteht. Meint diese Angabe nicht ganz zuverlässig zu sein. Denn, wenn man das schon bei der Bromierung (Seite 289) erwähnten Patentes Chlorgas in 94 kg auf 150—180° erhitztes Phenol leitet, erhält man 10 kg o-Chlorphenol. Zum Reaktionsprodukt setzt man hernach 10 kg gelöstes Ätznatron, welches hauptsächlich die Verunreinigungen auf das Orthochlorphenol unterhalb 200° übergeht.

besonders leicht scheint das Chlor in die Seitenkette zu gehen, wenn eine Aldehydgruppe ist, wobei es in dieser den Wasserstoff durchsetzt, und auf die Art den Aldehyd in Säurechlorid überführt. So Benzoylchlorid zuerst auf diese Weise dargestellt worden. LIEBIG und BERZELIUS erhielten es, als sie in bis zum Sieden erhitzten Benzaldehyd Chlorgebläse einleiteten, als sich Salzsäure entwickelte, und das Produkt heraufdestillierten.



es scheint auch die gegenwärtige Methode der technischen Darstellung des Benzoylchlorids zu sein, die das Vorkommen von im Kern des Benzoylchlorid erklärt, indem bei dieser Reaktion auch ein Chlor in den Kern eintreten wird (siehe Seite 234).

Wird hier auch angeführt, daß nach SEELIG<sup>2</sup> Chlor auf manche Stoffe einwirkend wirken, und man auf diesem Wege auch von ihnen aus zu Chloriden kommen kann. Er empfiehlt dazu in Benzylacetat, das aus technisch nicht schwer zu erhalten ist und das man mittels Ölbades auf 100° heiß erhält, Chlor einzuleiten, worauf sich nach der Gleichung



Benzoylchlorid und Acetylchlorid bilden, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Wie viel Chlor mag dabei aber auch in den Kern des Benzoylchlorids, bzw. ins Acetylchlorid wandern? Diese Methode wird der Darstellungsweise der Säurechloride aus den zugehörigen Säuren durch Phosphorpentachlorid wenig Abbruch thun.

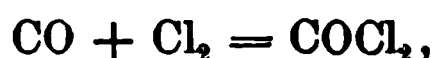
Wenn schmelzbare Körper werden auch für Chlorierungszwecke geeignet, und durch diese Flüssigkeit wird dann Chlor geleitet. Paranitrobenzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 & (1) \\ \text{NO}_2 & (4) \end{smallmatrix}$  z. B., welches im Ölbad auf 130° erhitzt ist, wird zur Chlorierung unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160° mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt. Die Reaktionsmasse wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und endlich mit Wasser ausgewaschen und zum Schluß aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet sich so Paranitrobenzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CHCl}_2 & (1) \\ \text{NO}_2 & (4) \end{smallmatrix}$ . Die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege mit vielen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. So vermochten ZIMMERMANN

<sup>1</sup> Ann. 3. 262. — <sup>2</sup> D. R.-P. 41065. — <sup>3</sup> D. R.-P. 24152.



und MÜLLER<sup>1</sup> sie so durchaus nicht zu erhalten, kamen aber zu ihr da  
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd.)

Will man eine möglichst durchgreifende Wirkung des Chlors auf un-  
gesetzt flüchtige Körper erzielen, so wird man es auf die Substanzen im f-  
zustande wirken lassen, indem man es an die Oberfläche des in einem  
Rückflusskühler versehenen Kolben siedenden Körpers leitet. Oder  
leitet die Dämpfe der zu chlorierenden Verbindung, mit Chlorgas gem-  
durch ein glühendes Rohr,<sup>2</sup> in dessen Inneres man vorher in demsel-  
Gase ausgeglühte Tierkohle giebt. Nach dieser Methode erhält man  
mit Leichtigkeit aus Kohlenoxydgas und Chlor das Phosgengas  $\text{COCl}_2$ ,

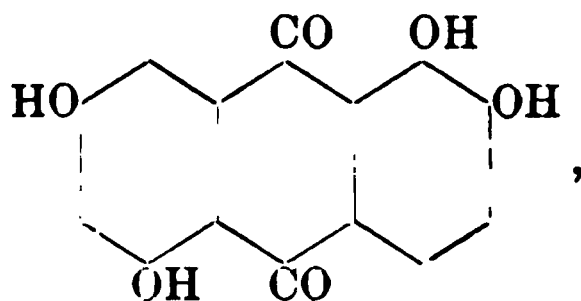


welches man am besten durch Toluol, in dem es außerordentlich löslich  
absorbiert.

Kann sich beim Chlorieren einer Flüssigkeit das in Berührung mit  
selbstentzündliche Monochloracetylen entwickeln, wodurch Explosion und  
Trümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so muß während der Reak-  
tion ein starker indifferenten Gasstrom durch die Gefäße geleitet werden.

Wir wollen hier nun ein Beispiel anfügen, wie Chloratome auch in  
komplizierteren Ringsystemen durch benachbarte Gruppen beweglicher wer-  
den. Während sie, wenn sie sich in geraden Kohlenstoffketten befinden, be-  
austauschbar sind, ist dies bei ringförmigen Atomkomplexen doch nur in  
geringem Maße der Fall. Gegenüber der großen Brauchbarkeit des C-  
äthyls zum Einführen von Äthylgruppen in Verbindungen aller Art steht  
fast völlige Unbrauchbarkeit des Chlorphenyls (Chlorbenzols) für diesen Zweck.  
Aber im Dinitrochlorbenzol, im Trinitrochlorbenzol ist das Chloratom  
fast oder ganz so beweglich wie im Chloräthyl, worüber wir ausführlich  
Seite 247 hörten. Daß dieses nun nicht nur von einringigen, sondern  
von mehrringigen Körpern gilt, dafür sei folgendes Verhalten eines Kör-  
pers der Anthracenreihe an dieser Stelle mitgeteilt. In dieser Reihe ist es  
von der Dichloranthrachrysondisulfosäure<sup>3</sup> hinsichtlich des Austausches  
Halogenatome gegen Reste aromatischer Amidoverbindungen festgestellt  
worden. Die Reaktion erfolgt ganz glatt in wässriger Lösung bei Wasser-  
temperatur und hat offenbar in der Anhäufung von negativen Radikale  
Molekül ihren Grund.

Anthrachryson ist  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$  oder



und die Dichloranthrachrysondisulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{Cl}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$  mit den  
beweglichen Chloratomen wird erhalten durch Einwirkung von Chl

<sup>1</sup> B. 18. 997. — <sup>2</sup> B. Par. 27. 113. — <sup>3</sup> D. R.-P. 99078.



rachrysondisulfosäure in heißer wässriger Lösung. (Brom läßt dagegen gleichen Bedingungen das Dibromanthrachryson (siehe Seite 302) entstehen, also bei dessen Einwirkung werden beide Sulfogruppen abgespalten, und sich beim Chlor diese Nebenwirkung nicht zeigt. So haben wir hier ein Beispiel für die verschiedene Wirkung von Chlor und Brom.) Die Beweglichkeit der Chloratome bietet hier die Möglichkeit, außer ihren aromatischen Basen auch aromatische Amidokarbonsäuren, Amidosäuren, Amidophenole, Amidophenolester, ferner Diamine und deren Derivate mit der Dichloranthrachrysondisulfosäure in Wechselwirkung zu bringen. Erhitzt man z. B. 1 Mol. der genannten Säure in der zehnfachen Gesamtmenge Wasser unter Zusatz von Soda mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade, so verläuft die alsbald beginnende Reaktion zwar langsam, aber gleichmäßig, wobei die rote Farbe der Lösung in eine blaue übergeht, beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Natriumsalz der Dianilidochrysondisulfosäure  $C_{14}H_4O_6 \cdot (SO_3H)_2 \cdot (HN \cdot C_6H_5)_2$  in feinen Krystallen ab.

#### b) Chlor in statu nascendi.

Chlor in statu nascendi auf Verbindungen wirken zu lassen, ist schon längst im Gebrauch. So giebt KOLBE<sup>1</sup> im Jahre 1843 an, daß man das Phosgen  $CSCl_2$  am vorteilhaftesten erhält, wenn man Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure in einem verschlossenen Gefäße längere Zeit im Umschütteln stehen läßt, eine Methode, die übrigens heute niemand mehr zur Darstellung dieses Körpers mit seinen unerfreulichen Eigenschaften anzuwenden wird.<sup>2</sup>

CLAUS<sup>3</sup> hat 10 g Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 1/10  $MnO_2$  enthaltend) und 40 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,2) in verschlossenen Röhren zehn Stunden auf  $230^\circ$  erhitzt und Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon  $C_{10}H_4Cl_4O_2$  erhalten. HÜBNER und WEISS<sup>4</sup> erhielten beim Erhitzen von 7 g Benzoesäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf  $150^\circ$  Metachlorbenzoesäure, die erst nach dreifachem Umkrystallisieren rein war.

Jetzt arbeitet man, wenn Chlor in statu nascendi angewendet werden soll, ähnlich so, daß man die zu chlorierende Substanz in Salzsäure löst oder aufschwemmt und Kaliumbichromat, Kaliumchlorat resp. Chlorkalk zugiebt. Folgende Versuche über das Arbeiten mit Chlorkalk finden wir bei diesem.

HOFMANN<sup>5</sup> führte auf diesem Wege Phenol in Chloranil über. Er empfiehlt, alle Reaktionen in Schalen vorzunehmen, weil die Heftigkeit der Einwirkung bis zu Explosionen steigern kann.

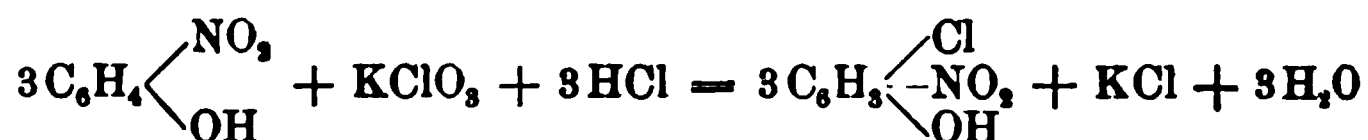
Der Erfolg des Arbeitens kann ein fast quantitativer sein, wie sich aus dem Patent<sup>6</sup> ergibt. Man giebt ihm zufolge zu einer Mischung von 1000 kg p-Oxybenzoesäure 600 kg Essigsäure und 380 kg konzentrierter Salzsäure nach und nach 122,5 kg Kaliumchlorat, und trägt durch geeignete Kühlung Sorge, daß die Temperatur nicht über  $90^\circ$  steigt. Die erhaltene Mischung wird mit der ungefähr dreifachen Menge Wasser verdünnt, und er-

<sup>1</sup> Ann. 45. 44. — <sup>2</sup> Ann. 167. 195. — <sup>3</sup> B. 19. 1142. — <sup>4</sup> B. 6. 175.

<sup>5</sup> Ann. 52. 56. — <sup>6</sup> D. R.-P. 69116.

starzt dabei zu einem Krystallbrei von Monochlor-p-oxybenzoesäure in theoretischer Ausbeute. Eine Verdoppelung der das Chlor liefernden Säure führt zu Dichlor-p-oxybenzoesäure.

KOLLREPP<sup>1</sup> chlorierte Paranitrophenol mit Chlor in statu nascenti so, daß er in saurer Lösung mit titrierter Chlorkalklösung arbeitete. Doch bediente er sich hernach, wegen der großen Flüssigkeitsmengen, die dieses erforderte, der Salzsäure und des Kaliumchlorats. Er löste in einem dickwandigen Kolben 25 g Nitrophenol in einem Liter konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen, und ließ dann in den luftleer gepumpten Kolben eine Lösung von 7,344 g  $\text{KClO}_3$  in 150 ccm Wasser fließen. Die ursprünglich klare Lösung erstarrte zufolge der Gleichung



beim Schütteln sehr bald zu einem Krystallbrei von Chlornitrophenol.

FISCHER<sup>2</sup> verfuhr beim Naphtalin folgendermaßen: Er mischte es, ähnlich wie DEPOUILLY,<sup>3</sup> mit der für bestimmte Grade seiner Chlorierung bestimmten Menge Kaliumchlorat innig in einer Reibschale (Vorsicht!). Das Gemenge benetzte er mit so viel Wasser, daß sich kleine Kugeln daraus bilden ließen, die er einzeln in konzentrierte Salzsäure brachte, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Wandte er das Anderthalbfache der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül berechneten Menge Kaliumchlorat an, so erhielt hauptsächlich Naphtalintetrachlorid.

Mit verdünntem Königswasser kann man wohl auch Chlor in organische Körper einführen, zugleich pflegt aber Stickstoff mit einzutreten, so daß Derivate von sehr komplizierter Zusammensetzung entstehen.

### c) Chlor in Lösungsmitteln.

Zur Milderung der Einwirkung des Chlors verdünnt oder löst man das Substrat oder läßt es auf in Lösungsmitteln gelöste (oder aufgeschwemmte) Substanzen wirken.

Man verdünnt Chlorgas, indem man durch dessen Entwicklung zugleich einen Luft- oder Kohlensäurestrom treibt, bzw. einen solchen durch den passend hergerichteten Apparat ansaugt.

So ergibt nach LANGE<sup>4</sup> die Einwirkung von Chlor auf die wässrige Lösung von m-Nitranilin oder die Einwirkung von Chlorwasser auf eine mit Salzsäure versetzte Lösung nur Harze. Dagegen erhielt er aus 1 g m-Nitranilin gelöst in 25 Teilen Salzsäure, welche Lösung sodann mit 20 Teilen Wasser versetzt und abgekühlt wurde, als er in diese Lösung vermöge eines Gabelrohres Chlor und Luft gemengt einleitete, einen Körper, der Trichlor-m-nitranilin ist.

<sup>1</sup> Ann. 234. 2. — <sup>2</sup> B. 11. 735. — <sup>3</sup> B. Par. 1865. 4. 10.

<sup>4</sup> Ann. 215. 109.

Chlor löst Chlor in Chloroform, Schwefelsäure, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. Chloroform löst bei 0° 28%, bei 10° 25% desselben, wohl reichlich löst es der Tetrachlorkohlenstoff.

Nach GAY LUSSAC<sup>1</sup> liegt das Maximum der Absorption des Wassers bei 8°, bei welcher Temperatur es drei Volumina von ihm abgibt.

Läßt man bei 0° einen Chlorstrom durch Wasser gehen, so erhält man Kristalle von der Formel  $\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$ , die für Arbeiten bei niedriger Temperatur sehr geeignet sein werden. Sie werden besonders in den Fällen nützlich sein, in welchen es wünschenswert erscheint, daß während der Chlorierung fortwährend Chlor im Überschuss vorhanden ist.

Die chlorierende Substanzen löst man etwa in:

Äther, Alkohol.

Chloroform.

Eisessig.

Nitrobenzol.

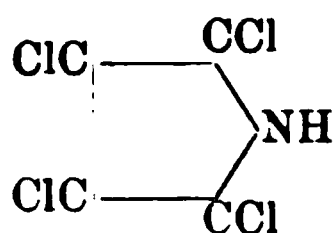
Schwefelsäure (rauchender Schwefelsäure).

Tetrachlorkohlenstoff.

Wasser.

Bei derartigen Lösungen verfährt man wie mit Flüssigkeiten. Auch die Temperatur, Lösungsmittel und Verdünnung (siehe beim Eisessig auf der folgenden Seite) von bedeutendem Einfluß.

Der große Wert, welchen die bisher wenig beliebte Verwendung von Chlor bei Chlorierungen haben kann, ergibt sich aus folgendem. Das Chlorpyrrol



wurde zuerst im Jahre 1883 von CIAMICIAN und SILBER durch Reduktion von Dichlorpyrrokoll<sup>2</sup> mit Eisessig und Zinkstaub, später durch Erhitzen von Dichlormaleinimid mit Phosphorpentachlorid,<sup>3</sup> und weiter durch Behandeln von Chlorpyrrol mit Natriumhypochlorit,<sup>4</sup> wobei sich gleichzeitig Dichlormaleinimid und Chloroessigsäure bilden, erhalten. Aber man kommt zu dem Tetra-chlorpyrrol trotz dieser scheinbaren Schwierigkeit seiner Darstellung ganz einfach, wie<sup>5</sup> gefunden wurde, wenn Pyrrol mit Chlor im freien oder nascierenden Zustand in alkoholischer Lösung behandelt wird, wobei nur etwas weniger als die theoretische Menge Chlor verwendet werden muß. Man leitet die Darstellung von Tetrachlorpyrrol in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 1 Teil Pyrrol in 30 Teilen Alkohol etwas weniger als die theoretische Menge Chlor, verdünnt die Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Wasser, giebt so viel Natronlauge zu, daß das abgeschiedene Tetrachlorpyrrol gelöst wird, und fällt nun die filtrierte klare Lösung mit schwefliger Säure aus. Ganz ebenso verhalten sich unter diesen Bedingungen z. B. die

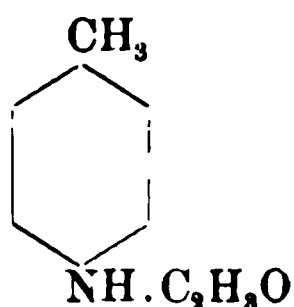
<sup>1</sup> UETZ. *Dict. de chim.* 1. 858. — <sup>2</sup> B. 16. 2391. — <sup>3</sup> B. 16. 2398. — <sup>4</sup> B. 18. 1768. — <sup>5</sup> D. R.-P. 38423.

Pyrrolkarbonsäuren, auch bei ihrer Gewinnung auf diesem Wege entstehen keine Zwischenprodukte.

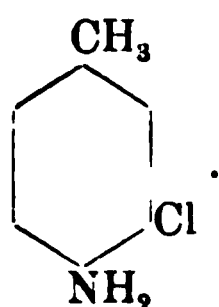
Noch verwendbarer als der Äthylalkohol wird der Methylalkohol, da er vom Chlor (siehe Seite 146) weit weniger angegriffen wird.

Mit in Chloroform gelöstem Chlor führte GRIMAU<sup>1</sup> Benzol in Benzolhexachlorid  $C_6H_6Cl_6$ , Naphtalin in sein Tetra  $C_{10}H_8Cl_4$  über.

Bei gelösten Körpern ist, wie erwähnt, die Temperatur, bei welcher chloriert wird, und das angewandte Verdünnungsmittel, hinsichtlich der Stellungsisomerie und alles anderen, oft von grosser Wichtigkeit. So wird sich Acetparatoluid



nur mit äusserst schlechter Ausbeute chlorieren, solange man die Einführung des Halogens bei 0° in eisessigsaurer Lösung — andere Lösungsmittel wiesen sich als noch ungünstiger — vornahm. Durch Abspaltung der Acetylgruppe kam man dann zum Metachlorparatoluid<sup>2</sup>



Dagegen gewann ERDMANN<sup>3</sup> diesen Körper mit Leichtigkeit, als er p-Acettoluid in 100 ccm Eisessig heiss löste und nun Chlor, das sehr leicht absorbiert wird, durchleitete, wobei das Material ohne äussere Erwärmung sich im Sieden erhielt. Aus 1 kg technischem Paratoluidin wurden so innerhalb 7 Graden siedendes m-Chlor-p-toluidin gewonnen. Zu ERDMANN'schen Verfahren bemerkt jedoch LELLMANN,<sup>4</sup> dass es infolge der hohen Temperatur, bei der es sich vollzieht, kein genügend reines Produkt giebt, und dass man die Ausbeute auf 40—42%, statt der nach E. erhaltenen 38% bringen könne, wenn man 50 g p-Acettoluid in 400 g Eisessig und das Chlor, mit 2 Volumen Kohlensäure verdünnt, in die abgekühlte Flüssigkeit leitet.

Zufolge eines Patentes<sup>5</sup> soll man 10 kg Dioxy-β-methylcumarananhydrid<sup>6</sup> in 60 kg Eisessig suspendieren, und in die Mischung Chlor einleiten. Während des Einleitens erstarrt die Masse bereits zu einem dicken Brei. Zum Schluss erwärmt man auf 60—70°, gießt in Wasser und filtriert das Dichlorprodukt ab.

<sup>1</sup> B. 5. 222. — <sup>2</sup> Ann. 168. 196. — <sup>3</sup> B. 24. 2767. — <sup>4</sup> B. 24. 4111.

<sup>5</sup> D. R.-P. 52927. — <sup>6</sup> B. 16. 2127.

HEELIG<sup>1</sup> sättigte 450 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung mit Chlor, und gab die annähernd berechnete Menge von 4 g Toluol zu. Es löste sich anfangs, doch trübte sich die Flüssigkeit bald, und durch Erhitzen auf Eis schied sich ein gechlortes Toluol aus, dessen Seitenkette nicht chlorfrei war.

HAFNER<sup>2</sup> hat basische Körper, wie Anilin, Toluidin u. s. w. bei Gegenwart von viel Schwefelsäure, also als schwefelsaure Salze in überschüssiger Schwefelsäure chloriert, indem er hier auf ähnliche Gesetzmäßigkeiten, wie sie unter dieser Bedingung beim Nitrieren ergeben, zu stoßen hoffte. Doch liefen sich die Versuche in der Beziehung als erfolglos. An und für sich kann man aber so ganz gut chlorieren, denn CLAUS und PHILIPSON<sup>3</sup> kamen zum Dichlornaphtylamin, als sie  $\beta$ -Naphtylaminsulfat in dem 50fachen Gewicht 80 prozentiger Schwefelsäure suspendierten, und in das mit Eis gekühlte Gemisch die auf 2 Mol. Chlor berechnete Menge dieses Gases einleiteten.

Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser fiel das Chlorierungsprodukt aus, welches durch Waschen mit Ammoniakwasser entsäuert und dann mit Alkohol umkrystallisiert oder mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Ganz besondere Erfolge erzielt man durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure, die allerdings schon nicht mehr allein als Lösungsmittel bei hoher Temperatur, sondern zugleich als Additionsmittel für den in nascendi entstehenden Chlorwasserstoff wirkt, worauf wir schon S. 331 gesehen haben.

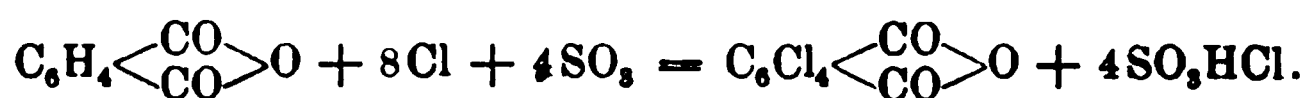
Wenn man z. B. Phtalsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure löst und Chlor durchleitet, allein oder in Gegenwart von Jod als Chlorüberträger, tritt selbst bei hoher Temperatur keine Bildung von halogensubstituierten Phtalsäuren ein. JUVALTA<sup>4</sup> fand aber dann, daß diese Reaktion sich vollzieht, wenn man an Stelle der gewöhnlichen rauchenden Schwefelsäure in Anwendung bringt. Der vollständige Ersatz des Wasserstoffs in einer bestimmten Menge Phtalsäure hängt sogar wesentlich von dem Anhydridgehalt der angewendeten Schwefelsäure ab. Außerdem spielen die Temperatur und die Menge des zur Reaktion gebrachten Halogens eine Rolle. Durch Variation dieser Verhältnisse nach den angedeuteten Gesichtspunkten, also Verminderung des Anhydridgehaltes, der Halogenmenge oder Herabsetzung der Temperatur erhält man unvollständig substituierte Produkte bzw. Gemenge von mono- bis tetrasubstituierten Phtalsäuren, und so lassen sich auf diesem Wege sogar Phtalsäuren gewinnen, die verschiedene Halogene in einem Molekül enthalten. (siehe im Kapitel der gemischt halogenisierten Körper).

Zur Herstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids mischt man nach ihm in einem gußeisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende Schwefelsäure von 50–60% Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur von 50–60°. Das Chlor wird gut absorbiert, und nach und nach verdickt sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Maße, als die Ausscheidung den Chlorstrom behindert, steigert man die Temperatur allmählich bis 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als Chlorjod völlig entwichen; so ist die Operation als beendet anzusehen.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 180. — <sup>2</sup> B. 22. 2525. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 43. 59.  
<sup>4</sup> D. R.-P. 50177.

Die Reaktion vollzieht sich im wesentlichen nach folgender Gleichung

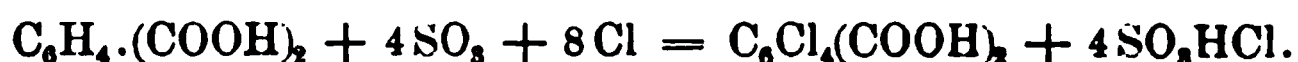


Die gebildete Chlorsulfonsäure destilliert zum großen Teile ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf so viel Eis, daß die Temperatur unter  $50^\circ$  fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhydrid wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

RUPP<sup>1</sup> stellte im Anschluß an das Verfahren Tetrachlorterephtal dar. Dazu löste er 5 g Terephtalsäure in rauchender Schwefelsäure mit 56% Anhydridgehalt, setzte 0,5 g Jod zu, erwärmte im Ölbad auf  $50^\circ$ , leitete einen ziemlich schnellen Chlorstrom durch, der unter reichlicher Nebelbildung absorbiert wurde.

Der Prozeß vollzieht sich also auch hier nach der Gleichung:



Im Verlaufe von 4 Stunden wird die Temperatur auf  $120^\circ$  gesteigert, w die Masse sich krystallinisch verdickt und Chlorjod an die obere Gefäßwand sublimiert. Der Prozeß ist hiermit im wesentlichen vollendet, und wird 1 einer weiteren Stunde, während der die Temperatur schließlich auf  $180^\circ$  geworden ist, unterbrochen. Das erkaltete Gemisch gießt man in Wasser, trennt die Tetrachlorphtalsäure vom gleichzeitig entstehenden Hexachlorbenzol durch Sodalösung. Sie enthält ziemlich viel niedriger chlorierte Säuren, denen sie auf dem Wege der Esterifikation getrennt wird.

Wegen der geringen Löslichkeit des Chlors in Wasser wird das Chlorwasser selten als Chlorierungsmittel verwendet. Vielleicht mit Unrecht. Wie giebt an, daß es, wie anzunehmen, viel weniger energisch als das gasförmige Element wirkt. KÖNRER vermochte z. B. Nitroanilin (1,4) mit gasförmigem Chlor wegen zu starker Verharzung nicht zu chlorieren. Dagegen erhielt j ganz glatt und ohne Schmierbildung den zweifach gechlorten Körper, er das Nitroanilin in einem großen Überschuss von Salzsäure löste, stark kühlte und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzte, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch und einen zitronengelben Niederschlag absetzte. Jede Erwärmung war vermieden worden, da diese auch hier zur Verharzung führt.

Nach STENHOUSE und GROVES<sup>2</sup> läßt sich Tetrachlorbetorcinol  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4$  nur erhalten, wenn ein andauernder Überschuss von Chlor gegenwärtig ist und das erreichten sie so, daß sie einen Chlorstrom durch Wasser, den der vierte Teil Eis zugesetzt war, leiteten und eine erkaltete Lösung von Betorcinol zur Chlorhydratmischung gaben, von der ein geringer berechneter Überschuss vorhanden war. Nach 12—20 Stunden hatte sich farbloses Tetrachlorbetorcinol in krystallisiertem Zustande abgesetzt. Ähnlich verfuhr auch DIRTE.<sup>4</sup>

Häufig wird man Chlorgas in wässrige Lösungen von Salzen leiten, auf diese Art mit Chlorwasser arbeiten.

<sup>1</sup> B. 29. 1629. — <sup>2</sup> B. 8. 143. — <sup>3</sup> Ann. 203. 291.

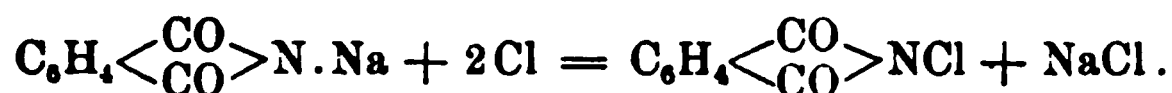
<sup>4</sup> Cr. 95. 1283.



AUERBACH<sup>1</sup> giebt an, daß Chlor auf Phtalsäure selbst in Gegenwart von Chlorüberträgern, wie Jod oder Antimonpentachlorid, nicht wirkt, daß man dagegen zur Monochlorphtalsäure kommt, wenn man das Gas in eine kalte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali einleitet. (Der Überschuss des Alkali läßt allerdings auch an eine Hypochloritwirkung denken.)

Ebenso kann man Chlornitromethan  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}$  nur durch Einwirkung von Chlor auf Nitromethannatrium oder -kalium<sup>2</sup> erhalten (siehe Seite 303).

Man kommt auf diesem Wege auch zu ganz besonderen Resultaten, denn man kann z. B. den am Stickstoff sitzenden Wasserstoff des Phtalimids, also Amidwasserstoff, nach diesem Verfahren leicht durch Chlor (Brom) ersetzen, wenn man auf die wässerige Lösung der salzartigen Verbindungen des Phtalimids mit Metallen Chlor<sup>3</sup> wirken läßt.



Man bringt dazu in ein mit Rührwerk versehenes Gefäß ca. 400 Liter Wasser, leitet unter Abkühlung einen Chlorstrom ein, und läßt nun langsam die Lösung von 20 kg Phtalimid in 6,4 kg Natron und ca. 150 Liter Wasser einfließen, indem man auch hier dafür Sorge trägt, daß immer Chlor im Überschuss vorhanden ist. Ist alles Phtalimidnatrium zugegeben, so wird das abgeschiedene weiße Produkt  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{NCl}$  abgesaugt, gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Statt auf lösliche Salze der Säuren ist es manchmal vorteilhafter das gasförmige Chlor auf deren Silbersalze, die man in Äther<sup>4</sup> oder Chloroform aufschwemmt, wirken zu lassen; man kommt dann ebenfalls zu gechlorten Säuren. Läßt man aber das Chlor mit den trockenen Salzen in Reaktion treten, so entstehen, wie vorausszusehen, kompliziertere Produkte; so liefert nach TROSTWYK<sup>5</sup> Silberacetat hierbei Chloracetylchlorid, und nach NEF<sup>6</sup> geht Chlorphtalsäure in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschluss von Wasser in Tetrachlortetraketohexamethylen über.

#### d) Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.

Hinsichtlich des Allgemeinverhaltens der Körper bei Halogenadditionen das beim Brom bereits mitgeteilte (Seite 297) auch hier in Betracht zu ziehen.

Gasförmige ungesättigte Körper verbinden sich direkt mit Chlor. So wurden zwei Gase, nämlich Chlor und Äthylen, im Jahre 1795 den vier gemeinsam arbeitenden Experimentatoren DEIMANN, TROSTWYK, BONDT und AUWERENBURGH das „Öl der holländischen Chemiker“, das Äthylenchlorid.

Zum Zweck der Addition von Chlor an nicht gasförmige Verbindungen setzt man diese in Wasser, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. w. und giebt im gleichen Mittel gelöstes Chlor zu.

Ob man genügend Chlor zur Lösung des ungesättigten Körpers gegeben hat, kann man fast stets daran erkennen, daß sie nicht oder kaum mehr im Stande ist, verdünntes Bromwasser zu entfärben.

<sup>1</sup> J. B. 1880. 862. — <sup>2</sup> B. 8. 608. — <sup>3</sup> D. R.-P. 102068.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 32. 111. — <sup>5</sup> B. 15. 1340. — <sup>6</sup> B. 25. 842.



Weiter wollen wir hier die sehr genauen Angaben LIEBERMANN'S FINKENBEINER'S<sup>1</sup> anführen, die je nach der Art des Arbeitens zur gewöhnlichen Dichlorzimtsäure  $C_6H_5 \cdot CHCl-CHCl-COOH$  oder einem Isomeren selber führen.

Das gewöhnliche Zimtsäuredichlorid stellt man am besten nach schon von ERLÉNMEYER<sup>2</sup> angegebenen Verfahren durch Einleiten von Chlor in unter Schwefelkohlenstoff befindliche Zimtsäure dar. 60 g fein gepulverte Zimtsäure wurden in 480 g frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff suspendiert und ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung direkten Sonnenlichts Chlor — aus einer Chlorbombe — ziemlich schnell eingeleitet. Sobald sich die Lösung von Chlor stark grüngelb gefärbt hat, wird sie bei schnellerer Absorption des Chlors bei möglichstem Lichtzutritt außerordentlich kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung, die meist etwa 2—3 Stunden erfordert, wird von neuem Chlor eingeleitet und wie oben weiter verfahren, bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist und eine kleine Menge Chlor auch beim Schütteln unabsorbiert bleibt. Meist tritt in den letzten Stadien des Chloreinleitens ein Moment ein, wo alle Zimtsäure in Lösung geht, während gleich darauf Zimtsäuredichlorid, welches in Schwefelkohlenstoff gleichfalls sehr schwer löslich ist, anfangs in geringer Menge, ziemlich vollständig sich ausscheidet. Je nach den Lichtverhältnissen erfordert der Versuch mit obigen Mengen 2—3 Tage. Man läßt dann zum Schluss mit einem geringen Chlorüberschuß noch 2—3 Stunden stehen. Diese Versuchsanordnung bewirkt, daß stets Zimtsäure dem Chlor gegenüber im Überschuß bleibt. Fast alles Zimtsäuredichlorid ist dann ausgeschieden. Gesamtausbeute ist nahezu quantitativ. Aus obiger Menge Zimtsäure wurden 87 g Zimtsäuredichlorid erhalten (ber. 88,8 g). Das Zimtsäuredichlorid ist sogleich so gut wie rein; man krystallisiert es ohne Verlust einmal in Alkohol unter Wasserzusatz um.

Ein ganz anderes Produkt erhält man, wenn man das Einleiten von Chlor unter Einwirkung des Chlors in nachstehender Weise abändert.

Auch hierbei kann man sowohl Schwefelkohlenstoff als Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel der Zimtsäure anwenden, doch ist in diesem Tetrachlorkohlenstoff dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, weil letzterer unter den Bedingungen des Versuches leicht etwas Chlorschwefel bildet, der sich dem Endprodukt unliebsam beimischt. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff muß vorher rektifiziert sein und darf beim Verdunsten über flüssigem Phosphor (siehe Seite 205) keinen Rückstand hinterlassen. Die Mengenverhältnisse zwischen Zimtsäure und Tetrachlorkohlenstoff können wie oben angegeben werden, besser wendet man aber etwas mehr Tetrachlorkohlenstoff, z. B. 60 g Zimtsäure 750 g Tetrachlorkohlenstoff, an. Das Einleiten des Chlors wurde nun hier so bewerkstelligt, daß unter sorgfältiger Eiskühlung und möglichst Lichtabschluß gleich die gesamte Chlormenge, etwas mehr als theoretisch, nämlich für 60 g Zimtsäure 31 g Chlor eingeleitet und das Ganze ordentlich geschüttelt im Eisschrank in völliger Ruhe lange Zeit sich selbst überlassen wurde. Hierbei bleibt im Gegensatz zum vorangehenden Verfahren das Chlor bis zuletzt der Zimtsäure gegenüber im Überschuß. Nach 8—14 Tagen war alles in Lösung gegangen. Von da ab blieb die Lösung unverändert.

<sup>1</sup> B. 28. 2235. — <sup>2</sup> B. 14. 1867.

Der kleine, dem obigen Verhältnis entsprechende Überschuss von Chlor noch vorhanden. Die Lösung wurde nun auf mehrere Vakuumexsiccatoren, die mit Paraffin und Natronkalk beschickt waren, verteilt, im Dunkeln in der Kälte zum Verdunsten gebracht, wobei das Chlor sehr schnell und Tetrachlorkohlenstoff bei öfterer Erneuerung des Paraffins in 3—4 Tagen verschwunden war. Es hinterblieb eine dicke ölige Flüssigkeit, die sich schon in ihrem Aggregatzustand von der gewöhnlichen Dichlorzimtsäure mit Schmelzpunkt  $168^{\circ}$  unterschied, und die außerdem in ihren Lösungsverhältnissen durchaus abwich. Völlig reinigen liefs sich diese Säure in Form des Cinchonidinsalzes. Die völlig reine daraus gewonnene isomere Dichlorzimtsäure schmolz bei  $86^{\circ}$ , die Ausbeute an ihr kann bis 85% gesteigert werden.

Die dem Brom überlegene chemische Energie des Chlors zeigt sich auch darin, daß es von Körpern, welche ersteres nicht aufzunehmen vermögen, noch liiert wird.

So fand FITTIG,<sup>1</sup> der Entdecker des Xeronsäureanhydrids

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O},$$

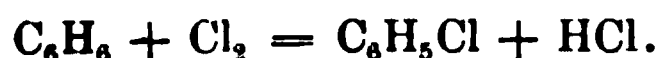
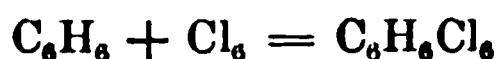
daß es sich gegen Brom ganz passiv verhält. Nachdem aber viele Jahre später CHAEL<sup>2</sup> gefunden hatte, daß das diesem Anhydrid nahestehende Dimethylmaleinsäureanhydrid, welches sich ebenfalls nicht mit Brom verbindet, Chlor nimmt, war ihm die Chloraddition des Xeronsäureanhydrids wahrscheinlich worden, und der Versuch bestätigte seine Annahme.

Das Anhydrid<sup>3</sup> wurde für diesen Zweck in einer Stöpselflasche mit etwas Tetrachlorkohlenstoff übergossen und etwas mehr als die berechnete Menge oder etwa 10 prozentigen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Die Flasche wurde hierauf in Eiskühlung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 24 Stunden war das Chlor ganz verschwunden. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum hinterblieb eine kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, deren Analyse ohne weitere Reinigung den richtigen Chlorgehalt

das Dichlorxeronsäureanhydrid

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CCl}-\text{CO} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CCl}-\text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \text{ ergab.}$$

Während Chlor auf die gesättigten Körper der aliphatischen Reihe nur substituierend wirken kann und leicht in diesem Sinne reagiert, verläuft seine Wirkung auf die aromatischen Körper wegen ihrer doppelten Bindungen nicht im Sinne einer Addition, und so erhält man beim Einleiten von Chlor in Benzol hauptsächlich Benzolhexachlorid. Man erkennt das schon äußerlich daran, daß keine Salzsäure entweicht, deren Auftreten doch mit jeder Substitution verbunden sein muß:



In Gegenwart von Chlorüberträgern (siehe bei diesen) wirkt es aber leicht auf aromatische Körper substituierend.

<sup>1</sup> Ann. 188. 59. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 46. 305. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 52. 340.

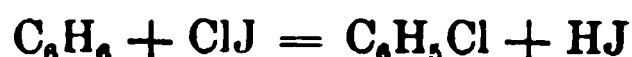
Außerdem finden zur Gewinnung von Chlorprodukten durch Addition noch Verwendung Chlorigsäureanhydrid, unterchlorige Säure, Salzsäure und Chlorjod, worüber wir das nähere bei diesen weiterhin finden, weil sie auch als substituierend wirkende chlorierende Mittel dienen.

### Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern.

Als Chlorüberträger haben hauptsächlich folgende Verwendung gefunden: Antimonpentachlorid; Eisen, Eisenchlorid; Jod; Molybdänpentachlorid; Phosphorpentachlorid; Schwefel; Zinkchlorid; Zinn. Von ihnen sind Antimonpentachlorid und Eisenchlorid die brauchbarsten.

Zur Auffindung der Chlorüberträger, an die sich dann die der Bromüberträger reihte, kam man folgender Art. Zum Schluß des vorangehenden Abschnittes über die Addition von Chlor erfuhren wir, daß Benzol mehr zur Addition von Chlor als zur Substitution durch dasselbe neigt, wenn man es als Gas in das Benzol einleitet.

MÜLLER<sup>1</sup> beobachtete nun zuerst, als er jodierte Verbindungen der aromatischen Reihe herstellen wollte und diese zu dem Zweck mit Chlorjod behandelte, daß zwar sehr heftige Einwirkung statthatte, aber nur gechlorte Produkte entstanden. Dies veranlaßte ihn das Mittel auch beim Benzol zu versuchen, und wirklich veranlaßte die Zugabe von ein wenig Jod zu diesem, sobald er jetzt mit dem Einleiten von Chlor begann, eine regelmäßige Salzsäuregasentwicklung. Hervorgerufen wird die Wirkung durch das sich bildende Chlorjod, welches nach der Gleichung



unter Bildung von Jodwasserstoff einwirkt. Dieser geht aber mit dem vorhandenen Chlor nach der Gleichung



immer wieder in Chlorjod über.

Noch früher schon hatte WÖHLER auf die chlorierende Eigenschaft des Antimonchlorids aufmerksam gemacht, und hatte HOFMANN<sup>2</sup> Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform im zerstreuten Tageslicht, auf das sonst Chlor unter dieser Bedingung nicht einwirkt, so erhalten, daß er dieses dem Chloroform zusetzte und hierauf Chlor durchleitete. Für die damals noch wenig bekannten aromatischen Verbindungen scheint es zu jener Zeit nicht verwendet worden zu sein.

Als sich dann bei Versuchen, Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisieren, zeigte, daß es auf dieses in der Wärme unter Entwicklung von Strömen von Chlorwasserstoff einwirkt, vermutete LOTHAR MEYER<sup>3</sup> im Jahre 1876 in ihm einen Ersatz für das Jod als Chlorüberträger. Damit war man sich dann über deren Brauchbarkeit klar geworden, und begann nun ganz direkt nach ihnen zu suchen.

<sup>1</sup> Z. Ch. 1862. 100 und Ch. N. 5. 52. — <sup>2</sup> Ann. 115. 266. — <sup>3</sup> B. 8. 1400.

LOTHAR MEYER liefs durch ARONHEIM das Verhalten des Molybdänpentachlorids weiter verfolgen, und wie dieser fand, absorbieren 500 g Benzol, etwa 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ihres Gewichtes Molybdänpentachlorid versetzt, einen kräftigen Chlorstrom beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so wenig, daß lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemischt sind. Auch der gegen Halogene so widerstandsfähige Schwefelkohlenstoff<sup>1</sup> wird in Gegenwart dieses Überträgers sehr leicht von Chlor angegriffen.

Die schwierige Herstellung des Molybdänpentachlorids<sup>2</sup> legte es nahe, nach Metallchloriden zu suchen, welche ebenso wirksam wie  $\text{MoCl}_5$ , aber leicht zugänglich sind.

Die Untersuchungen PAGES<sup>3</sup> ergaben dann, daß abgesehen vom Molybdänpentachlorid und Antimonpentachlorid, noch Molybdäntrichlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Thalliumchlorür und Thalliumchlorid, also im allgemeinen die Chlorverbindungen solcher Elemente, von denen Chlorür- und Chloridstufen bekannt sind, als wirksame Überträger in Betracht kommen.

Statt der Chloride kann man manches mal auch die trockenen Metalle in die Flüssigkeit eintragen; der Chlorstrom führt sie dann im Verlauf der Reaktion in die entsprechenden Metallchloride über.

### Antimonpentachlorid.

Das Antimonpentachlorid ist nicht nur Chlorüberträger, sondern auch ein solches Chlorierungsmittel, weshalb wir ihm Seite 349 wiederbegegnen werden.

Eine ganz allgemeine Erscheinung ist, daß nitrierte Körper direkt sich nicht chlorieren lassen, indem die Nitrogruppe ja allgemein hindernd auf den Eintritt weiterer Substituenten wirkt.

BELLSTEIN und KURBATOW<sup>4</sup> arbeiteten daraufhin mit Antimonchlorid folgendermaßen: 20 g Nitrobenzol, welches von Chlorgas allein überhaupt nicht gegriffen wird, werden mit 40 g  $\text{SbCl}_5$  erwärmt und wird durch das Gemisch ein rascher Chlorstrom geleitet. Sobald der Kolben 68 g an Gewicht zugenommen hat, wäscht man seinen Inhalt nacheinander mit Salzsäure, Wasser,atronlauge und wieder mit Wasser. Bei der Destillation wird das von 10—245° Übergehende für sich aufgefangen und stark abgekühlt, worauf es in Metachlornitrobenzol in Krystallen abscheidet.

Folgendes Verfahren wurde im großen<sup>5</sup> verwendet: Eine Mischung aus 5 Teilen Phtalsäureanhydrid mit 30 Teilen Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt. Unter fortwährendem Erhitzen leitet man durch die geschmolzene Masse 8—12 Stunden einen Chlorstrom, wodurch beinahe das ganze Quantum des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in die vierfach gechlorte Verbindung umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit Antimontrichlorid), welches für eine neue Operation verwendet wird. Nachdem

Antimonverbindungen übergegangen sind, destilliert dann bei weiterem Erhitzen das Anhydrid der entstandenen Tetrachlorphtalsäure. Wir haben

<sup>1</sup> B. 9. 1788. — <sup>2</sup> Ann. 169. 344. — <sup>3</sup> Ann. 225. 199. — <sup>4</sup> Ann. 182. 102.

<sup>5</sup> D. R.-P. 32564.

aber Seite 339 bereits ein neueres Patent kennen gelernt, welchem sich die Darstellung der Tetrachlorphtalsäure bequemer gestaltet.

### Eisen, Eisenchlorid.

WILLGERODT und SALZMANN<sup>1</sup> chlorierten Parabromtoluol in Gegenwart metallischen Eisens. Bald nach Beginn des Chloreinleitens tritt erhebliche Temperaturerhöhung ein, unter deren Einfluß das p-Bromtoluol schließlich wird es notwendig etwas zu kühlen. Ergiebt die Wägung genügende Chlorzunahme, so sistiert man den Prozeß. Das durch gelbe Eisenverbindungen braun gefärbte Chlorierungsprodukt schüttelt man zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge und wäscht es hernach mit Wasser. Bei der fraktionierten Destillation der entwässerten farblosen Flüssigkeit geht der größte Teil derselben zwischen 210—220° über, und ist ein Gemisch beider nach der Theorie vorauszusehenden Monochlorparabromtoluole.

Mit der Anwendung des an sich ausgezeichnet wirksamen Eisenchlorids als Chlorüberträger ist der Nachteil verbunden, daß es schließlich infolge Nebenzersezungen oft erhebliche Rückstände und dadurch schlechtere Ausbeuten veranlaßt. Doch läßt sich dieser Übelstand durch Anwendung trockener Materialien fast ganz vermeiden. SEELIGS<sup>2</sup> Versuche haben in dieser Beziehung folgendes ergeben. Je sorgfältiger man die Feuchtigkeit ausschließt, mit so geringeren Mengen des Chlorüberträgers kann man auskommen. Im allgemeinen wird schon der Zusatz von 1% sublimiertem Eisenchlorid genügen. Je weniger Eisenchlorid vorhanden ist, um so weniger Anstand braucht man an dem direkten Abdestillieren des Chlorierungsproduktes von dem Chlorüberträger zu nehmen, wenn auch nie ganz zu vermeiden ist, daß das Eisenchlorid hierbei zur Bildung von Kondensationsprodukten Veranlassung gibt.

Sollte diese Kondensationswirkung sich als zu störend für die Ausbeute erweisen, so wird man das Eisenchlorid aus dem fertig chlorierten Produkt durch Wasserzusatz entfernen u. s. w., bevor man zur Destillation des Chlorkörpers schreitet, wie es folgender Fall zeigt.

In 75 g Nitrobenzol, dessen Unangreifbarkeit durch Chlor allein wir bereits kennen, wurden von PAGE<sup>3</sup> 9,56 g wasserfreies Eisenchlorid eingetragen, was nach neueren Erfahrungen also überreichlich ist, und bei 100° ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet; die erreichte Gewichtszunahme betrug 82,57 g. Es hatte sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol gebildet. Wenn das Einleiten bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, so ging es in Perchlorbenzol  $C_6Cl_6$  über. Nach dem Auswaschen mit Wasser ward dieses durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten.

Die Prozentverhältnisse, die sich in der Technik als vorteilhaft erwiesen haben, ersehen wir aus folgendem.

Zur Herstellung der p-Chlor-m-Oxybenzoesäure verfährt man nach MENDS, so, daß man 138 kg m-Oxybenzoesäure in der drei- bis vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendiert und dann unter Rühren 75 kg Chlor einleitet.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 465. — <sup>2</sup> Ann. 237. 132 u. 179. — <sup>3</sup> Ann. 223. 199.

<sup>4</sup> D. R.-P. 74493.

näßig setzt man der Masse 0,5 kg Eisenchlorür zu, welches die Chlorierung wesentlich beschleunigt. Durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs läßt sich die Chloroxybenzoesäure direkt rein erhalten. Sie läßt sich aus 2 Teilen Wasser umkrystallisieren, aus dem sie in weißen Nadeln anschießt. 1 kg Orthonitrotoluol,<sup>1</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , in welchem 1,5 kg sublimiertes Eisen gelöst sind, werden im Wasserbade vorgewärmt. Man leitet jetzt rasch trockenen Chlorstrom hindurch, bis die Gewichtszunahme 8,4 kg beträgt, das gelöste Chlor und Salzsäure durch Einblasen eines Luftstromes, Natronlauge hinzu und bläst das Chlornitrotoluol  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  mit Wasserdampf ab.

### Jod.

Ein so ausgezeichnetes Mittel das Jod für Chlorübertragungen einzusetzen, so hat es andererseits den Nachteil, daß sich in seiner Gegenwart gleichzeitig ein wenig jodierte Verbindungen bilden. LANGE<sup>2</sup> verfuhr so, daß er 30 Teile Dibenzyl mit 0,2 Teil Jod zusammenbrachte und auf den festen Krystallkuchen Chlorgas einwirken ließ. Dieser ist dadurch sehr bald, und die so erhaltene Flüssigkeit wurde nunmehr fraktioniert destilliert. Anfangs ging ein jodhaltiges Produkt über, hernach wurde das Destillat zu Krystallen, die sich als Dichlorbenzyl erwiesen.

### Schwefel.

Daß Schwefel den Eintritt von Chlor in zu substituierende Körper zu vermitteln vermag, zeigen die Beobachtungen von ANGER und BEHAL.<sup>3</sup> Leitet man Chlor nach ihnen in eine siedende Mischung von Schwefel und Eisessig, so bildet sich hauptsächlich Monochloressigsäure, vermischt mit Acetylchlorid. Da von diesen Experimentatoren aus 800 g Eisessig nach ihrem Verfahren in einem Tage 1 kg Monochloressigsäure gewonnen wurde, ist dies vielleicht die empfehlenswerteste Methode zu ihrer Darstellung im Laboratorium. Von der technischen Darstellung der Chloressigsäure hörten wir S. 328. Siehe auch später die Methode des Chlorierens mit Schwefeltetrachlorid.

### Phosphorpentachlorid.

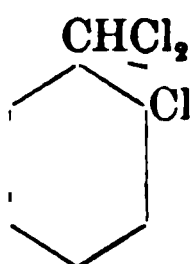
Phosphorpentachlorid, jenes so ausgezeichnete Chlorierungsmittel, das wir oben Zweck sehr bald ausführlich kennen lernen, ist auch, wie ERDMANN<sup>4</sup> gefunden hat, ein vortrefflicher Chlorüberträger, was er speziell für die Chlorierungsprodukte des Toluols feststellte. Bei der Überführung von Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  in Benzalchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  sind nach ihm 3 Punkte zu beachten, falls nicht die Hauptmenge des eingeleiteten Chlors unverändert den Apparat durchströmen soll. Einmal muß das Gas absolut trocken und in

<sup>1</sup> D. R.-P. 82140. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 19. 462. — <sup>3</sup> B. Par. 3. 2. 144. Ann. 272. 149.



sehr feiner Verteilung der Flüssigkeit dargeboten werden, dann ist die Reaktion bei hellem Tageslicht auszuführen und endlich muß ein Chlorüberträger zugesetzt werden. Zwar ist die herrschende Meinung, daß alle Halogenüberträger beim Toluol den Eintritt des Halogens in den Benzolkern bewirken, doch gilt das sicher nicht für Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger des Toluol, indem es hier den Chloreintritt in die Seitenkette wesentlich erleichtert. Bei einem Zusatz von auch nur 2—3% von ihm verläuft die Chlorierung drei- bis viermal so rasch als ohne ihn.

Zur Darstellung des Orthochlorbenzalchlorids



wurde ein mit 750 g völlig trockenem Orthochlortoluol, das nach SANDMEYER aus o-Toluidin dargestellt war, und 23 g Phosphorpentachlorid beschickter Kolben von 1½—2 Liter Inhalt in einem hellen Raume ein wenig in ein Ölbad tauchen gelassen, und so auf 150—180° erhitzt. Alsdann ward ein recht kräftiger trockener Chlorstrom mit Hilfe eines Glasrohrs durchgeleitet, dessen unteres Ende eine mit vielen kleinen Löchern versehene Kugel bildete. Ein nicht zu kleiner Rückflusskühler kondensiert die fortgerissenen Dämpfe, während die entstandene Salzsäure und etwa der Reaktion entgangenes Chlorgas in vorgelegten Apparaten mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorierung und fraktioniert eine Probe des schwach gefärbten Reaktionsproduktes, welches zwischen 226 und 230° übergeht.

Dagegen vermehrten 126 g p-Chlortoluol ohne jeden Zusatz siedend chloriert in 80 Minuten ihr Gewicht nur um 12 g. Als der gleichen Menge aber 3 g Phosphorpentachlorid zugesetzt waren, nahm sie in gleicher Zeit um 54 g Gewicht zu, und lieferte bei der Fraktionierung 154 g p-Chlorbenzalchlorid. Auch 2.4 Dichlortoluol absorbierte nach dem Zusatz von Phosphorpentachlorid in der gleichen Zeit dreimal so viel Chlor als vorher ohne ihn.

### Zinkchlorid. Zinn.

MÜLLER<sup>1</sup> empfiehlt 50—60 Teile Chlorzink zu nehmen, sie mit 100 Teilen Benzaldehyd gleichmäßig zu mischen, und in die Mischung Chlor zu leiten, bis das Gewicht um 32 Teile zugenommen hat. Falls nicht von selbst während der Reaktion völlige Verflüssigung eintritt, erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade. Nach beendeter Gewichtszunahme wird in Wasser gegossen, und der m-Chlorbenzaldehyd durch Fraktionierung gereinigt. In Rücksicht auf die so stark kondensierende Wirkung des Chlorzinks wird gerade bei Aldehyden das Chlorzink wenig angebracht sein.

PETRICOT<sup>2</sup> erwärmte 400 ccm Benzol nach Zugabe von 90 g granuliertem Zinn am Rückflusskühler unter Durchleiten eines Chlorstromes. Nach

<sup>1</sup> D. R.-P. 33064. — <sup>2</sup> B. Par. 3. 3. 189.



Stunden hatte sich Dichlorbenzol, nach 86 Stunden Tetrachlorbenzol gebildet. Die Bequemlichkeit, mit der sich das Chlormetall aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser auswaschen läßt, wird wohl durch die Länge des Prozesses mehr als illusorisch.

### Weitere Chlorierungsmittel.

Außer dem Chlor selbst dienen also noch zu Chlorierungen:

Acetylchlorid, Antimonpentachlorid.  
 Essigsäureanhydrid, Chlorkalk und unterchlorige Säure, Chromoxychlorid, Cyanurchlorid.  
 Kupferchlorür, (Kupferpulver).  
 Selen, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid.  
 Salzsäure, Schwefelchlorür, Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.  
 Iodonylchlorid.

Schließlich läßt sich auch Chlor in manchen Fällen gegen Brom und andere Verbindungen austauschen.

### Acetylchlorid.

Die Verwendung des Acetylchlorids für Acetylierungszwecke läßt es nicht unangebracht erscheinen darauf hinzuweisen, daß es auch chlorierend wirken kann. Wenigstens erhielt BECKER<sup>1</sup> bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol hauptsächlich p-Dichlorazobenzol und p-Chloracetanilid, wiewohl die Körper bei 160° im Einschlußrohr 4 Stunden aufeinander wirken ließen.

BREDT<sup>2</sup> fand, daß, wenn man Äävulinsäure mit einem Überschuß von Acetylchlorid (2 Mol.) versetzt, eine so heftige Reaktion eintritt, daß man durch Kühlung mäßigen muß. Nachdem bei der Destillation im Vakuum das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure verdampft waren, ging der Rest unter 15 mm Druck bei 80° über, und erwies sich als Äävulinchlorid.

### Antimonpentachlorid.

Nachdem wir das Antimonpentachlorid im vorangehenden Abschnitt als Chlorüberträger kennen gelernt haben, kommen wir nunmehr zu ihm als Chlorierungsmittel.

Noch wirksamer als für sich allein scheint es hierbei nach einem Jodatz zu wirken.

MEYER und MÜLLER<sup>3</sup> gaben zu 50 g Äthylidenchlorid vorsichtig unter Umschütteln 150 g Antimonpentachlorid. Schon bei gelindem Erwärmen am Rückflußkühler entweichen Ströme von Salzsäure, deren Entwicklung nach einigen Stunden aufhört. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und mit

<sup>1</sup> B. 20. 2007. — <sup>2</sup> Ann. 256. 334. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 46. 170.

Wasserdampf destilliert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird fraktioniert und Trichloräthan erhalten



BEILSTEIN<sup>1</sup> erhitzte 1 Teil p-Chlorbenzoesäure mit 7,5 Teilen ihm einige Stunden auf 200°. Den Röhreninhalt befreite er durch konzentrierte Salzsäure vom Antimon, löste die Säure in Ammoniak, verdampfte zur Trockene und kam so schließlich durch erneuten Säurezusatz zur Dichlorbenzoesäure.

DIEHL<sup>2</sup> fand, daß, wenn man Dichlorantrachinon mit der sechsfachen Gewichtsmenge Antimonpentachlorid auf 200—220° erhitzt, es in Tetrachlorantrachinon  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ , allerdings unter bereits beginnender Verkohlung übergeht. Den neuen Körper reinigte er durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

ZETTER<sup>3</sup> fand, daß, während durch Einwirkung von Chlorgas greifbare Chlorderivate aus Phenanthren nicht zu erhalten sind, man durch Vermischen von trockenem Phenanthren mit Antimonpentachlorid in der Kälte (wobei man wegen der heftigen Einwirkung langsam zu dem auf dem Boden des Kölbchens verteilten Kohlenwasserstoff tropfen läßt) zum Tetrachlorid  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_4$  gelangt.

BARRAL<sup>4</sup> hat Hexachlorphenol aus Phenol derart dargestellt, daß 500 g von ihm in einer tubulierten Retorte von 1,5 Liter Inhalt mit trockenem Chlorgase behandelte und den austretenden Chlorwasserstoff, um den Fortschritt des Prozesses beurteilen zu können, in Wasser aufnahm. Wenn das Chlor bei 90—100° nicht mehr vollständig absorbiert wird, d. h. wenn das Phenol fast ganz in Trichlorphenol verwandelt ist, fügt man 2 g Antimonpentachlorid hinzu und führt mit dem Einleiten von Chlor fort, während man die Temperatur langsam auf 125—130° steigert. Die nun flüssige Masse wird allmählich fest, indem sich Pentachlorphenol bildet, so daß das Chlor vermag nicht mehr durch die Masse zu dringen. Man zieht die Zuleitungsröhre allmählich in die Höhe und läßt zuletzt das Gas nur noch gegen die Oberfläche ausströmen. Nach Verlauf einiger Stunden hat sich eine geringe Menge flüssigen Hexachlorphenols gebildet, in welches man die Röhre wieder hineinsenkt, immer tiefer, je mehr die Verflüssigung fortschreitet. Der Versuch ist beendet, sobald der Retorteninhalt 1106 g an Gewicht genommen hat. Die nach dem Erkalten sehr harte, krystallinische, braun gefärbte Masse wird drei oder vier Tage sich selbst überlassen, dann pulverisiert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Nachdem vollkommen trocken geworden, wird sie auf dem kochenden Wasserbad mit dem dritten Teil ihres Gewichtes Ligroin gelöst und warm filtriert. Aus der Lösung scheidet sich eine gelbe Krystallmasse aus, die man durch zweifache Krystallisation aus Benzol und eine dritte aus Petroläther rein erhält. Schmelzpunkt ist dann 107°. Die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen. BARRAL bezeichnet die Verbindung als α-Hexachlorphenol zur Unterscheidung von der bei 46° schmelzenden Modifikation.

Von MERZ und WEITH<sup>5</sup> ist schon früher dieses Pentachlorid zum Chlorieren, d. h. zur Gewinnung solcher Chlorierungsstufen, bei denen

<sup>1</sup> Ann. 179. 284. — <sup>2</sup> B. 11. 180. — <sup>3</sup> B. 11. 167. — <sup>4</sup> B. 28. R. 64.

<sup>5</sup> B. 16. 2870.

ten Bindungen des Ausgangsmaterials durch einfache ersetzt sind, vert worden. Der zu untersuchende Körper wurde für gewöhnlich mit viel überschüssiger Antimonverbindung versetzt, im Einschlußrohr, wenn bis  $350^{\circ}$  erhitzt, und dies so lange fortgeführt, bis gar keine Chlorstoffentwicklung mehr zu bemerken war. War die Einwirkung des ds im Anfang zu heftig, so wurde der Körper zuerst mit gasförmigem behandelt. Vom Phenanthrenchinon kamen sie so zum Perchlordi-  $C_{12}Cl_{10}$ ; Dibenzyl lieferte Perchlorbenzol und Perchloräthan,  $\beta$ -Naphto- Perchlorbenzol u. s. f.

Im Anschluß daran hat HARTMANN<sup>1</sup> später auch Körper der Fettreihe, Wasserstoffe, Palmitinsäure, Wachs, der Perchlorierung mittels jodigen Antimonpentachlorids bei  $300-450^{\circ}$  unterworfen. Schließlich liefern Perchlormethan und Perchlorbenzol, welche Chlorkohlenstoffe man dar wohl als die Verbrennungsprodukte aller aliphatischen Körper durch r bezeichnen kann.

Wir kommen nun zur Verwendung des Jods neben dem Antimonpentachlorid, mit deren Hilfe schon BEILSTEIN und KUHMBERG<sup>2</sup> zum Pentachloralchlorid  $C_6Cl_5-CHCl_2$  folgender Art gekommen sind. In mit Jod vers Benzalchlorid leiteten sie so lange Chlor, als noch Absorption erfolgte. h wiederholtes Destillieren und Schütteln mit Natronlauge entfernte sie dem erhaltenen Zwischenprodukt jede Spur Jod, gaben dann das dreierfache an Antimonpentachlorid zu, digerierten mit ihm, und destillierten schließlich wieder ab. Was dann zwischen  $310-340^{\circ}$  übergegangen war, ielt den gesuchten Körper, aber daneben noch zwei andere.

Die Methode kann jedoch eine vorteilhafte Ausgestaltung bei entsprechen- Abänderung erfahren, so behandelt man z. B. zur Gewinnung von 2,5-Di-

benzaldehyd  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{CHO} & (1) \\ \diagdown & \\ \text{Cl} & (2) \\ \diagup & \\ \text{Cl} & (5) \end{matrix}$  am besten Benzaldehyd, so wie es im ameri-

schen Patent 315932 empfohlen ist, mit Antimonpentachlorid in Gegen- von Jod. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich nach GNEHM BÄNZIGER<sup>3</sup> folgender Art.

Eine Lösung von 10 g Jod in 60 g Benzaldehyd läßt man durch einen idetrichter unter Umschütteln oder Rühren in 540 g Antimonpentachlorid der Vorsicht einlaufen, daß hierbei die Temperatur nicht über  $60^{\circ}$  steigt. starkes Erwärmen begünstigt die Bildung eines Nebenproduktes von nicht- hydratigem Charakter. Sobald aller Benzaldehyd eingetragen ist, erwärmt i behufs Vollendung der Reaktion so lange auf  $104-105^{\circ}$ , bis keine entwicklung mehr sichtbar ist. Die Operation dauert einige Stunden. entweichenden stark jodhaltigen Dämpfe kondensiert man in einer Vor- p. Das Reaktionsgemisch wird jetzt unter Umrühren langsam in 300 g m. Salzsäure, die mit 600 g Wasser verdünnt sind, eingegossen und n sich ausscheidende Öl von der Antimonlösung getrennt. Darauf mischt n das Öl mit etwas Natronlauge, von der ein Überschuß wegen der nichtangreifbarkeit der Aldehyde durch Alkalien zu vermeiden ist, erwärmt nd filtriert vom Antimonoxydhydrat ab. Das Filtrat trennt sich in zwei

<sup>1</sup> B. 24. 1025. — <sup>2</sup> Ann. 156. 306. — <sup>3</sup> Ann. 296. 63.

Schichten. Der ölige Teil wird mit 180 g einer 35prozentigen Lösung Natriumbisulfit und 180 g Wasser in einem Kolben am Rückfluß gekocht, und die heiße wässrige Lösung sorgfältig vom ungelösten Öl trennt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallmasse. Durch fünfmaliges weiteres Auskochen des Öles mit immer verdünnter Bisulfitlösung erhält man noch mehr von den Krystallen. Sie werden durch Kochen mit der berechneten Menge Salzsäure am Rückflußkühler zerlegt, worauf sich der Aldehyd als fast farbloses Öl abscheidet, das aber weiter gereinigt werden muß.

### Chlorige Säure.

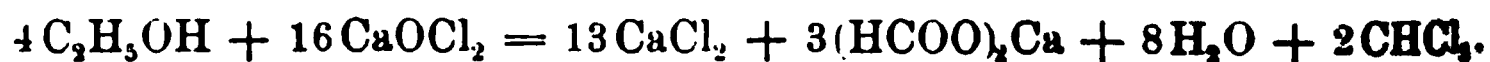
CARIUS<sup>1</sup> erhielt durch Schütteln von wässriger chloriger Säure mit Benzol die Trichlorphenomalsäure  $C_6H_7Cl_3O_5$ , zu der man übrigens bequem kommen soll, wenn man feingepulvertes Kaliumchlorat mit einem Gemisch von Benzol und verdünnter Schwefelsäure zusammenschüttelt. Nach CARIUS soll hierbei die Chlorsäure sogleich zu chloriger Säure reduziert werden. HERMANN<sup>2</sup> hat dann die Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Naphtal untersucht, und dabei verschiedene Oxydationsprodukte und Chloride erhalten.

### Chlorkalk und Unterchlorige Säure. (Substitutions- und Additionsprodukte.)

Wie Chlorkalk zum Chlorieren mit Chlor in statu nascendi dienen kann, erfahren wir weiterhin.

Chlorkalk läßt sich auch sonst zum Chlorieren sehr wohl verwenden, aber seine Wirkung namentlich auf aliphatischen Körpern gegenüber vorzuziehen, ist wohl kaum möglich.

Von SOUBEIRAN<sup>3</sup> wurde schon 1831 bei Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol das Chloroform entdeckt, dessen Bildung unter Einwirkung der gleichen Reagenz auf Aceton LIEBIG<sup>4</sup> fast zu derselben Zeit konstatierte. BELOHOUBEK<sup>5</sup> hat dann gezeigt, daß bei dieser Reaktion wohl Äthyl-, nicht Methylalkohol es liefert, und GOLDBERG<sup>6</sup> kam in einer ausführlichen Arbeit über die Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Alkohole zum Resultat, daß das Chlor nie an den Karbinolrest tritt, sondern daß es zu Ameisensäure bzw. Kohlensäure oxydiert. Nach ihm entspricht folgende Gleichung am meisten den Ausbeuteverhältnissen an Chloroform, wie sie erzielt werden, — die im Laboratorium erreichbaren bleiben weit hinter diesen zurück:



Besonders brauchbar scheinen Chlorkalklösungen zur Gewinnung chlorierter Amide der aliphatischen und aromatischen Reihe zu sein, sei es,

<sup>1</sup> Ann. 142. 129. — <sup>2</sup> Ann. 151. 81. — <sup>3</sup> Ann. Ch. Ph. 2. 48. 131.

<sup>4</sup> Ann. 1. 199. — <sup>5</sup> Ann. 165. 350. — <sup>6</sup> J. pr. Ch. 2. 24. 114.

<sup>7</sup> Ch. Z. 1886. 338.

nen das Chlor in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe oder in den Kern treten, bzw. von gechlorten  $\text{NH}_2$ -Gruppe aus in den Kern wandern soll.

So vermischte TSCHERNIAK<sup>1</sup> in einem größeren Kolben 100 g salzsaures Amin  $\text{NH}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{·HCl}$  in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt war, und destillierte, solange Öltropfen übergingen. Diese wurden nochmals ebenso mit 250 g Chlorkalk behandelt. Das nun erhaltene Destillat ward erst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert. In befriedigender Ausbeute war Dichloräthylamin erhalten, welchem die Konstitution  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NCl}_2$  zukommt.

BAMBERGER und RENAULT<sup>2</sup> erhielten, als sie auf dem gleichen Wege Chloromethylamin darstellten, eine Ausbeute von 85% des angewandten Äthylaminchlorhydrats in Form des gesuchten Körpers.

Die Gewinnung gechlorten Anilins, Benzidins u. s. w. auf diesem Wege ist beschrieben, und hat auch zu technisch verwertbaren Resultaten geführt.

Nach WITT kommt man folgender Art zu gechlorten Anilinderivaten. Man löst Acetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{·NH·C}_2\text{H}_3\text{O}$  (5 Teile) in Eisessig (10 Teile) und Alkohol (10 Teile) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (10 Teile) und setzt zu der auf 50° erwärmten Lösung langsam unter Umrühren nach und nach 100 Teile einer kalten 10%  $\text{CaO}_2\text{Cl}_2$  enthaltenden Chlorkalklösung. Als bald scheidet sich ein schneeweißer aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus wässriger Essigsäure oder aus Alkohol sich als reines Monochloracetanilid erweist.

Löst man aber Acetanilid (5 Teile) in Eisessig (20 Teile), verdünnt mit Wasser (100 Teile), erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der im Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten Konzentration (400 Teile) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 100 Teile ebenfalls eine Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Teile in die viel kompakteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter 70° gesunken sein sollte, wieder auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendeter Operation hat man am Boden ein schweres Öl, welches ein Additionsprodukt Unterchlorigsäuredichloracetanilid ist. Löst man dies in trockenem Äther und entwässert die Lösung durch 2—3ständiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von schönen Krystallen des in Äther schwer löslichen Dichloracetanilids zersetzt. Will man die letztere Operation vermeiden, so unterbricht man den Chlorkalkzusatz schon, wenn die Masse eine breiige Konsistenz angenommen hat und gelb geworden ist.

CLAUS und STAPELBERG<sup>3</sup> fanden zur Gewinnung von p-Chlor-o-Acettoluid folgende sich an dieses Verfahren anschließende Art zu arbeiten am geeignetsten. Sie lösten 50 g o-Acettoluid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\begin{matrix} \text{NH·C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  <sup>(1)</sup><sub>(2)</sub> in 100 g Eisessig auf der Wärme, und versetzten diese Lösung unter Rühren mit dem doppelten Volum kaltem Wasser, worauf die Masse zu einem feinen Krystallbrei

<sup>1</sup> B. 9. 146. — <sup>2</sup> B. 28. 1683. — <sup>3</sup> Ann. 274. 286.

erstarrte. Hierauf ward unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und haftem Rühren ein Liter 15prozentiger Chlorkalklösung in kleinen Portionen zugegeben und noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ruhig stehen gelassen. Nach dem

trieren und Auswaschen des Niederschlages erhält man durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser reines p-Chlor-o-Acettoluid  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$

in einer Ausbeute von 74% der Theorie.

BENDER<sup>1</sup> hat schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, wenn man eine konzentrierte Lösung von Acetanilid in Wasser mit Salzsäure im Überschuss versetzt und so lange konzentrierte Chlorkalklösung giebt, als noch ein Niederschlag entsteht, man sogleich farblose Nadeln erhält, die ein Atom Chlor an Stelle des Wasserstoffs am Stickstoff enthalten, also die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zeigen. Der Körper geht dann beim Behandeln mit Salzsäure schnell in p-Chloracetanilid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  über. Dieses Verfahren ist nun in folgender Art zum systematischen Chlorieren vieler ähnlicher acetylierter Basen verwendbar geworden, bei denen man, ohne daß hier das Zwischenprodukt isolierbar, sogleich die gechlorte Base erhält.

Man löst z. B. 26,8 kg Diacetbenzidin,<sup>2</sup> um eine möglichst feine wässrige Suspension zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur in der ungefähr zweifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure von 90%, und rührt dies in ungefähr 400 Liter Eiswasser ein. Durch weitere Eiskühlung hält man die Temperatur möglichst bei 0° und läßt unter fortgesetztem Rühren in einer 10prozentigen Chlorkalk- oder unterchlorigsauren Natriumlösung fließen, als erforderlich ist, um 4 Mol. wirksames Chlor zu entwickeln.

Zu Anfang der Reaktion tritt intensive Grünfärbung ein, die im weiteren Verlaufe wieder verschwindet, gegen Ende der Reaktion ist der ursprüngliche Diacetkörper vollständig als krystallinischer, gelbweißer Niederschlag abgeschieden. Man erwärmt zweckmäßig auf 40° und filtriert. Zur Abscheidung der Acetylgruppe kocht man mit der vierfachen Menge 20prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler, bis eine herausgenommene Probe in verdünnter Salzsäure völlig löslich ist, wozu 3 Stunden erforderlich sind. Nach Verdünnen mit Wasser salzt man das salzsaure Dichlorbenzidin mit Kaliumcarbonat aus. Das Verfahren ist ebenso brauchbar für Tolidin u. s. w.

Das beschriebene Dichlorbenzidin ist verschieden von dem, welches man erhält, wenn man freies Chlor<sup>3</sup> auf in überschüssiger Salzsäure gelöstes Benzidin wirken läßt. Arbeitet man ohne überschüssige Halogenwasserstoffsäure, so erhält man stark gefärbte chlorhaltige Oxydationsprodukte. Auch hier erweist es sich als gut, die Amidogruppe auf die eine oder andere Weise, wozu hier der Säureüberschuss dient, vor Oxydationswirkung möglichst zu schützen, wie es beim Nitrieren amidierter Körper ja gradezu zu einer Notwendigkeit wird.

Erhitzt man nach BEILSTEIN<sup>4</sup> Orthochlorbenzoesäure mit Chlorkalk zum gelinden Sieden, so bildet sich leicht Dichlorbenzoesäure, aber schwer daneben die Bildung einer dreifach gechlorten Benzoesäure zu vermeiden.

<sup>1</sup> B. 19. 2273. — <sup>2</sup> D. R.-P. 94410. — <sup>3</sup> B. 14. 84. — <sup>4</sup> Ann. 179. 1



Das Verfahren giebt sogleich zuverlässigere Resultate, wenn man vor-  
 stiger arbeitet und die Wirkung der freien zu chlorierenden organischen  
 re auf die Chlorkalklösung ausschließt, also etwa das Natriumsalz der-  
 en als Ausgangsmaterial verwendet.

So löst RUDOLPH<sup>1</sup> 36 kg  $\beta$ -naphtalinsulfosaures Natrium in 400 kg  
 asser und vermischt damit eine 7,5prozentige Lösung von unterchlorig-  
 rem Natrium, die 15 kg dieses Salzes entspricht. Dazu giebt er nach  
 l nach 66 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,085 und läßt das Gemisch  
 ige Stunden stehen. Nach beendigter Chlorierung wird die Masse mit  
 chsalz versetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Die Fällung,

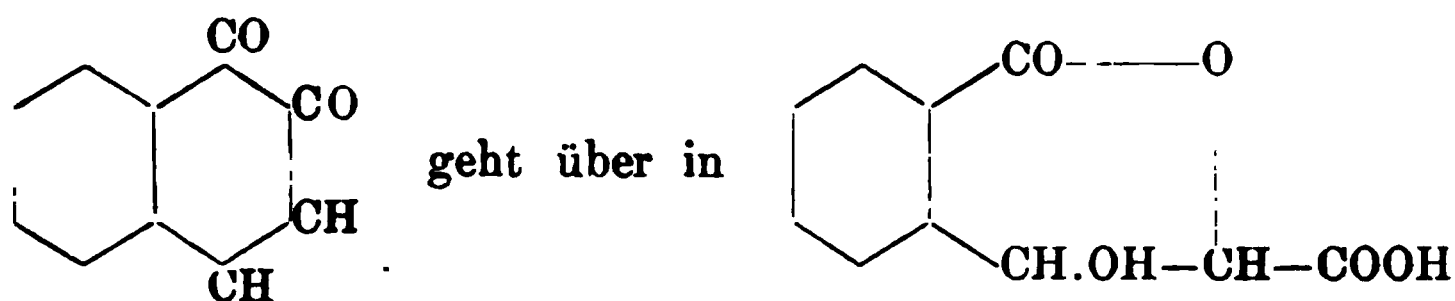
Gemenge der Natriumsalze der gebildeten isomeren Chlornaphtalinsulfo-  
 ren, wird abfiltriert, gepresst und getrocknet.

Nach CHANDELON<sup>2</sup> reagieren alkalische Hypochlorite auf Phenol schon  
 gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit verdünnten Lösungen (3prozen-  
 es Phenol) in berechneter Menge arbeitet, bis zur Bildung von Trichlor-  
 enol. Beim Neutralisieren der nach molekularen Verhältnissen vorgenom-  
 men Mischung von Phenol und Natriumhypochlorit (aus Chlorkalk und Soda)  
 ch Salzsäure scheidet sich beispielshalber ein gelbes Öl aus, das sich als  
 Chlorphenol erweist. Ausbeute ziemlich erheblich.

Löst man nach STENHOUSE<sup>3</sup> 3 g Orcin  $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow CH_3 (1) \\ \searrow OH (3) \\ \swarrow OH (5) \end{matrix}$  in 10 g konz.  
 zsäure und gießt die Lösung in 160—180 ccm Chlorkalklösung von 3,5  
 3,6%  $HClO$ , so ist die Ausbeute an Trichloracetyltrichlormethylkroton-  
 re  $CCl_3-CO-Cl-C(CH_3)_2-CCl_2-COOH$  sehr schlecht, verwendet man  
 egen nach ZINCKE<sup>4</sup> an Stelle der Salzsäure Eisessig, so erreicht sie 90%  
 Theorie. Dieses Verhalten eines komplizierteren Phenols in einer an-  
 äuerten Chlorkalklösung soll den Übergang zum Verhalten der freien unter-  
 rigen Säure bilden.

Die freie unterchlorige Säure finden zum Chlorieren nur in Form  
 Additionen an ungesättigte Verbindungen Verwendung. Sie läßt sich sogar  
 ringförmige Körper wie Naphtalin addieren, und führt so von diesem z. B.  
 kt zu einem gechlorten Alkohol.

Außerdem sei hervorgehoben, daß die unterchlorige Säure eine außer-  
 entlich stark ringspaltende Kraft hat, wofür uns das Verhalten des Orcins  
 en ein Beispiel war, daß sie weiter, ohne chlorierend zu wirken, z. B., wie  
 cKE<sup>5</sup> ausführlich untersucht hat,  $\beta$ -Naphtochinon in das Lakton der



henylglycerinkarbonsäure überführt. Die Arbeiten ZINCKES auf diesem  
 niete sind sehr umfassende.

<sup>1</sup> D. R.-P. 101349. — <sup>2</sup> B. 16. 1749. — <sup>3</sup> B. 6. 575. — <sup>4</sup> B. 26. 822.

<sup>5</sup> B. 25. 1494.



Lösungen von unterchloriger Säure, wie sie zu Additionen an organischen Verbindungen dienen, stellt man erstens durch Einwirkung von Chlorgas auf suspendiertes Quecksilberoxyd, zweitens aus Chlorkalk mittels Borsäure dar.

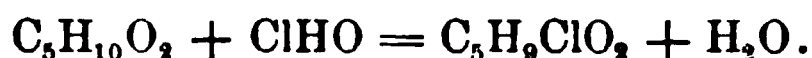
Die erste Methode nimmt bei REFORMATZKY (*J. pr. Ch.* 2. 40. 395) folgende Gestalt an: Im Abzuge wird aus einem Kolben von ca. 1,5 Liter Inhalt ein Gemisch von  $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entwickelt und durch eine Wasser enthaltende Flasche in einen Kolben von ca.  $\frac{1}{2}$  Liter Kapazität, welcher 1 Vol.  $\text{HgO}$  in Wasser enthält, geleitet. Dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasser gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen versehen. Durch die obere geht die Chlor zuführende Röhre bis fast auf seinen Boden, durch die untere Glasröhre, welche die Gase in das Abzugsrohr leitet. Erst gegen Ende des Bedarfs bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Reaktion endet, sobald das  $\text{HgO}$  verschwunden ist. Die so erhaltene wässrige  $\text{HClO}$  wird sodann, um die Säure vom  $\text{HgCl}_2$  zu trennen, der Destillation übergeben. Während dieser wird die Vorlage ebenfalls mit dem Abzuge verbunden. Größere Quantitäten von  $\text{HClO}$  sind so leicht darzustellen. Da ein Teil der  $\text{HClO}$  bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so erfordert die Entfernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit, denn es zeigt sich sonst beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigten organischen Substanz außer dem Chlorhydrin noch eine Menge anderer Produkte erhält. Zur Entfernung leitet man einfach durch die Lösung so lange einen starken Strom von  $\text{HClO}$ , bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist.

Die zweite Methode liefert eine allerdings stark mit Salzen beladene Lösung von unterchloriger Säure, ist dafür aber sehr bequem. BARR (Ann. 288. 81) Ausführung derselben ist folgende: Zum Beispiel 400 g Chlorkalk in 2 Litern  $40^\circ$  warmem Wasser wiederholt durchgeschüttelt und nach einiger Zeit im Dunkeln mit 300 g Pottaschelösung versetzt. Nach erneutem mehrstündigem Stehen saugt man auf einer Porzellannutsche ab und giebt zum Filtrat etwa 300 g Borsäure, welche sich beim Umschütteln bald fast völlig lösen. Nach Filtrieren man von den inzwischen ausgeschiedenen Boraten nochmals ab, erhält man eine Lösung von unterchloriger Säure.

Die Addition von Unterchlorigsäurehydrat findet nach CARPENTER allgemein an alle organischen Körper statt, welche ihre Elemente im Zustande völliger Sättigung enthalten, und zwar können Körper der homologen Reihe für jede  $\text{H}_2$ , um welche sie sich von der Gränze entfernen, 1 Mol.  $\text{ClHO}$  aufnehmen.

Wie man mit den erwähnten Lösungen von unterchloriger Säure zu Chlorationszwecke verfährt, ersieht man aus den folgenden Mittheilungen. Eine Methode des Arbeitens mit unterchloriger Säure in statu nascendi und eine Mittheilung über eine merkwürdige Reaktion mit wässriger unterchloriger Säure schließen sollen.

SCHLEBUSCH<sup>2</sup> brachte äquivalente Mengen von valeriansäure und unterchloriger Säure in wässriger Lösung zusammen. Er erhielt nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln Monochlorvaleriansäure nebst gebliebener Valeriansäure



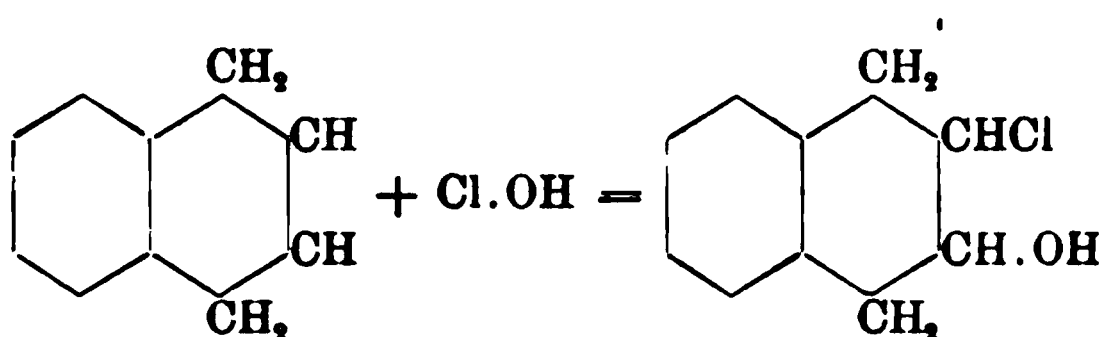
NEUHOF<sup>3</sup> erhielt, als er mit einer überschüssigen ziemlich konzentrierten Lösung von unterchloriger Säure, die nicht destilliert war, feines Naphthalin häufig durchschüttelte, nach 24 Stunden filtrierte, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entquecksilberte, es dann mit Kochsalz sättigte und mit Äther ausschüttelte, das Dichlorhydrin  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{ClOH})_2$ , das durch

<sup>1</sup> Ann. 140. 317. — <sup>2</sup> Ann. 141. 323. — <sup>3</sup> Ann. 136. 342.

alkoholischen Alkalien in den vierwertigen Naphtenalkohol (?)  $C_{10}H_8(OH)_4$  ging.

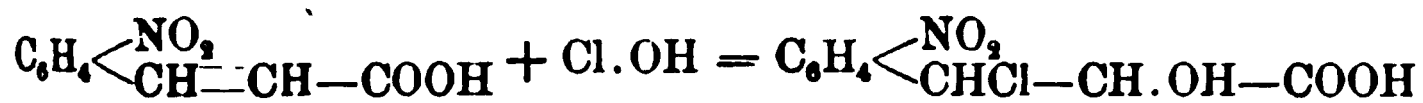
REFORMATOWSKY<sup>1</sup> goß eine chlorfreie Lösung von unterchloriger Säure kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorher 20 g Dimethylkarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren. Von außen wurde Kolben gleichfalls mit Eiswasser gekühlt. Von der Säure wurde so lange gegeben, als noch ihr Geruch verschwand, und ihren geringen Überschufs löste er zum Schluß durch Natriumhyposulfit. Das Filtrat des Reaktionsrückstandes wurde mit Äther erschöpft, welcher nach der Verflüchtigung 23 g (et 30 der Theorie) Monochlorhydrin des Glycerins hinterließ.

BAMBERGER<sup>2</sup> trug in die aus 400 g Chlorkalk mittels Borsäure, wie oben beschrieben, hergestellte Lösung von unterchloriger Säure 25 g Dihydronaphtalin ein. Schon nach 15 Minuten ist die Chlorhydrinbildung erheblich vorgeschritten, doch filtriert man besser erst



nach 24 Stunden das Chlorhydrin ab, von dem aus 100 g Dihydronaphtalin 6–100 g Rohprodukt erhalten werden, das aus Alkohol umzukrystallisieren ist.

Nach BAEYER<sup>3</sup> kommt man zur Orthonitrophenylchlormilchsäure durch unterchlorige Säure in statu nascendi so, daß man Orthonitrozimtsäure in Natriumkarbonatlösung löst,



und die Lösung in der Kälte mit Chlorgas sättigt, bis dieses im bleibenden Überschufs auftritt. Die nunmehr gebildete o-Nitrophenylchlormilchsäure wird nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert.

SCHÜTZENBERGER<sup>4</sup> hat bei sehr niedriger Temperatur wasserfreie unterchlorige Säure auf Essigsäureanhydrid wirken lassen. Die erhaltene Flüssigkeit hat dieselbe Summenformel, wie die Monochloressigsäure, ist aber in ihren Eigenschaften durchaus von ihr verschieden und wird als essigsaures Chlor bezeichnet.

### Chromoxychlorid. Cyanurchlorid.

WÖHLER<sup>5</sup> erhielt beim Einleiten von Äthylengas in Chromoxychlorid Äthylenchlorid.

Cyanurchlorid liefert, wenn es mit den Natriumsalzen von Säuren mehrere

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 40. 400. — <sup>2</sup> Ann. 288. 81. — <sup>3</sup> D. R.-P. 11857.

<sup>4</sup> Cr. 52. 185. — <sup>5</sup> Poggend. Ann. 13. 297.

Stunden im Einschlußrohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt wird, nach SENTER<sup>1</sup> Säure Ausbeute beim Natriumacetat nur 22% der Theorie, beim Natrium dagegen 88%. Der Verlauf der Reaktion ergibt sich aus der Gl



### Kupferchlorür. (Kupferpulver.)

Die Einführung des Kupferchlorürs zum Ersatz der Amido aromatischer Verbindungen durch Chlor rührt von SANDMEYER<sup>2</sup> (siehe S. 309) her. Wir werden hier nun gleich zusammenhängend näher diese Reaktion mitteilen, also nicht nur das auf das Chlorien zügliche.

Diese Reaktion, die so rasch von außerordentlicher Wichtigkeit ist, verdankt ihre Auffindung durch SANDMEYER einem von ihm wirklich zu ganz anderem Zwecke unternommenen Versuch. Bei der Einwirkung von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid konstatierte er nämlich die Bildung von Chlorbenzol, dessen Bildung unter diesen Verhältnissen nicht ständlich war. Statt nun auf die Aufklärung dieses Faktums, welches seinem beabsichtigten Zwecke nichts zu thun hatte, zu verzichten (wie die Meisten in solchen Fällen zu thun pflegen), verfolgte er den Vorgang weiter, und es stellte sich heraus, daß dieser Übergang des Diazobenzolchlorids  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N:N.Cl}$  in Chlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.Cl}$  hier nur der Anwendung des durch den Einfluß des Diazobenzolchlorids auf das Acetylenkupfer bildenden Kupferchlorürs zugeschrieben werden konnte. Da doch Amidogruppen der ringförmigen Körper sich leicht diazotieren lassen, so kann das Kupferchlorür auf diesem Umwege zum Ersatz der Amidogruppe durch Chlor dienen kann, war hier ein neuer Übergang von einer Körperklasse zu anderen aufgefunden. Nachdem sich dann weiter herausgestellt hat, daß nicht nur das Chlor des Kupferchlorürs, sondern auch andere Cuproverbindungen wie Kupferbromür, Kupfercyanür u. s. w. ihr am Kupfer sitzendes Atom gegen ihren an ihm sitzenden Atomkomplex gegen die Diazogruppe (und das durch einen Umwege gegen jede Nitrogruppe, die dazu erst in die Amidogruppe übergeführt wird), austauschen, war der volle Wert der SANDMEYER Reaktion offenbar geworden.

Eine der ersten Anwendungen seiner Methode machte SANDMEYER die Überführung von Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$  in Chlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.Cl}$ . Dazu mußte also das Anilin als Durchgangsstadium diazotiert werden. So löste er 30 g Anilin zum Zwecke der Diazotierung in 67 g Salzsäure (spez. 1,17), die mit 200 ccm Wasser verdünnt war. Hierzu setzte er allmählich unter Kühlung 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 ccm Wasser, und ließ die Mischung aus einem Scheidetrichter zu einer 10prozentigen Kupferpulverlösung in Salzsäure zutropfen, die fast bis zum Kochen erhitzt war. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der Kupferpulverlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber

<sup>1</sup> B. 19. 310. — <sup>2</sup> B. 17. 1633.

Stickstoffentwicklung und Abgabe von Öl zersetzte. Durch nachherige Destillation mit Wasserdampf erhielt er so aus dem Anilin 26 g Benzol.

Es sind dann zahlreiche Vorschriften zur Herstellung einer möglichst neten Kupferchlorürlösung gegeben worden. So empfiehlt ERDMANN<sup>1</sup> in einem 4 Liter fassenden Kolben 440 g krystallisiertes Kupferchlorid mit 100 g Kupferdrehspänen, 1840 ccm roher Salzsäure und 370 ccm Wasser zu erhitzen, bis die anfangs dunkelschwarzgrüne Flüssigkeit ganz hell geworden ist.

Nach FEITLER<sup>2</sup> bereitet man die Kupferchlorürlösung für die „SANDERSsche Reaktion“ am besten so: 250 Teile  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , 120 Teile Salzsäure und 500 Teile Wasser werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Teile konzentrierte HCl und 130 Teile Cu in Form von Spänen oder kleinen Stücken zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und Bodensatz in einer mit Kohlensäure gefüllten gewogenen Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter HCl versetzt, bis alles zusammen 2036 Teile ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10% Kupferchlorür und ist in einer verdichteten Flasche, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt war, sehr lange haltbar.

Auch weist ERDMANN darauf hin, daß es von der Beständigkeit der Diazoverbindung abhängt, ob man bei niedriger oder höherer Temperatur arbeiten darf. Im allgemeinen wird es sich aber, glaube ich, empfehlen, bei niedriger Temperatur zu arbeiten.

Um vom Metanitrobenzaldehyd zum Metachlorbenzaldehyd zu gelangen, soll man so arbeiten. 50 Teile Metanitrobenzaldehyd<sup>3</sup> werden mit einer Lösung von 5 Teilen Zinnchlorür in 300 ccm rauchender Salzsäure reduziert. Aus der Reaktionsmasse wird man wohl zuerst das Zinn durch Zink ausfällen, was im Text nicht angegeben ist, wofür wir aber die allgemein gültigen Gründe im Abschnitt Diazotieren finden. Die das Reduktionsprodukt enthaltende Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit wenig Wasser auf 0° abgekühlt, und mit einer Auflösung von 23 Teilen Natriumnitrit in 90 Teile Wasser langsam versetzt. Die so erhaltene Lösung des Diazochlorids  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} \cdot \text{N}^+ \text{N}^- \cdot \text{Cl}$  läßt man zu einer siedenden Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure fließen, und stilliert nach beendeter Operation den Metachlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über. Dieses Verfahren hat gewiß, wenn wirklich kein Zink zur Verunreinigung kam und bei hoher Temperatur gearbeitet wurde, infolge sich bildender anderer Nebenprodukte niemals zufriedenstellende Resultate gegeben.

GATTERMANN<sup>4</sup> fand dann bei einem Versuche, 2 Mol. Diazobenzolchlorid durch Einwirkung von Metallen zu Diphenyl zu kondensieren, daß Kupfer schon bei 0° sehr lebhaft auf diese Diazoverbindung einwirkte, aber statt des Diphenyls entstand auch hier Chlorbenzol. Im Verfolg der Bemerkung zeigte es sich, daß auch in gleicher Weise auf diesem Wege die Nitrogruppe des Anilins und seiner Homologen durch Brom, Cyan, sowie

<sup>1</sup> Ann. 275. 145. — <sup>2</sup> Z. P. 4. 68. — <sup>3</sup> D. R.-P. 31842.

<sup>4</sup> B. 23. 1218.

durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann. Später wurde gefunden, daß sogar die Gruppe  $\text{SO}_2\text{H}$  auf diesem Wege mittels schwefeliger Säure an die Stelle der Diazogruppe gebracht werden kann. Damit sind denn nun die Sulfinsäuren so bequem zugänglich, daß ihre Oxydation zu Sulfosäuren ein Weg zur Darstellung der letzteren so wichtigen Verbindungen geworden ist, wie wir im Kapitel „Sulfieren“ sehen werden. Kurzum wir bekommen hiermit einen Einblick in die Wichtigkeit der SANDMEYERschen Reaktion in ihrer glücklichen Abänderung durch GATTERMANN, die meist bessere Ausbeuten als das ursprüngliche Verfahren giebt, wofür auch technische Angaben, die wir gleich kennen lernen, vorliegen.

Die GATTERMANNsche Reaktion bietet vor der SANDMEYERschen den großen Vorteil, daß, da sie in der Kälte verläuft, das Erhitzen großer Flüssigkeitsmengen vermieden wird. Auch gestalten sich infolge der niedrigen Temperatur, wie bei so vielen Reaktionen die Ausbeuten zum Teil günstiger und während es nach SANDMEYER notwendig ist, zunächst das Kupferoxydsalz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist nicht einmal dies nach der GATTERMANNschen Methode erforderlich.

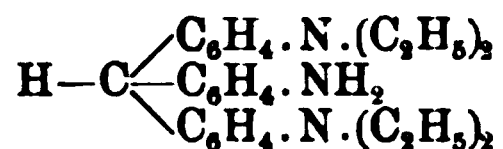
Das zur Zersetzung der Diazokörper nötige Kupferpulver erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat. Eine kalt gesättigte Lösung von letzterem wird in einer Porzellanschale mit Zinkstaub, welchen man, um sein Zusammenballen zu vermeiden, durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren einträgt, versetzt. Mit der Zugabe hört man auf, wenn die Lösung, die sich dabei bis  $80^\circ$  erwärmt, noch eben schwach alkalisch erscheint. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äußerst fein verteilt ist, setzt sich als schwere dunkelrote Schicht auf dem Boden der Schale ab. Nachdem man es durch Dekantieren möglichst ausgewaschen hat, übergießt man es zur Entfernung von Spuren Zink, die ihm beigemischt sind, wieder mit Wasser und fügt unter Umrühren so lange verdünnte Salzsäure zu, bis noch Aufbrausen stattfindet. Hierauf wird nochmals dekantiert und es schließlich an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, auch schon im halbtrockenen Zustande, ist es erforderlich, es als feuchte Paste in einem gut schließenden Gefaße zuzubewahren.

Zur Überführung von Anilin mit seiner Hilfe in Chlorbenzol wurde zu einer Mischung von 300 g konzentrierter Salzsäure (40%) und 150 cm<sup>3</sup> Wasser 31 g Anilin ( $\frac{1}{3}$  Mol.) hinzugefügt. Vollständige Lösung tritt nicht ein, aber ohne Rücksicht darauf wurde, nachdem das Gemisch durch hineingeworfenes Eis auf  $0^\circ$  abgekühlt war, durch eine gesättigte wässrige Lösung von 23 g Natriumnitrit, die in nicht zu langsamem Tempo unter starkem Rühren zuzufießen gelassen wurde, die Diazotierung bewirkt.

Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchten Kupferpulvers ebenfalls unter fortwährendem Rühren versetzt. Sogleich beginnt die Stickstoffentwicklung. Im Laufe einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, daß das Kupferpulver, welches infolge der Gasentwicklung während der Umsetzung teilweise oben schwimmt, nunmehr, mit dem öligen Chlorbenzol durchsetzt, am Boden liegt. Nach dem Abgießen des größten Teiles des überstehenden Wassers bläst man das Chlorbenzol mit Dampf ab. Durch Anwendung von weniger Salzsäure oder Kupferpulver wird die Ausbeute beeinträchtigt.

Ausbeute an o-Chlortoluol aus o-Toluidin 66,3% (SANDMEYER 31,5%);  $\beta$ -Chlornaphtalin aus  $\beta$ -Naphtylamin 30%, an p-Chlornitrobenzol aus Nitroanilin 70% der Theorie.

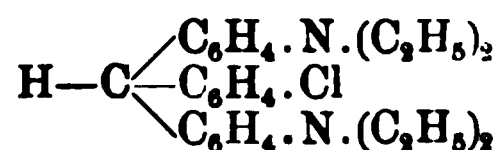
Um vom Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan<sup>1</sup>



zu m-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan zu kommen, werden 40,1 kg des Salzes in 100 kg Salzsäure von 30% HClgehalt und 100 kg Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit einer kalten Lösung von 100 kg Nitrit von 96,2% NaNO<sub>2</sub>gehalt langsam vermischt. Alsdann kann die Überführung der auf diesem Wege diazotierten Verbindung ins Chlorsubstitutionsprodukt nach SANDMEYER) aber mit viel größerem Vorteil nach GATTERMANN erfolgen.

Nach SANDMEYER verfährt man so, daß 20 kg Kupferchlorür in 300 kg konzentrierter Salzsäure gelöst werden. Diese Lösung wird auf 70—80° erwärmt und dann sehr langsam die oben erhaltene Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan zufließen gelassen, wobei eine stürzende Stickstoffentwicklung stattfindet. Nach beendeter Reaktion filtriert man von dem ausgeschiedenen Kupferchlorür ab. Aus dem Filtrat kann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann die m-Chlorleukobase mit Alkali gefällt werden. Oder die Lösung wird, um die Säure abzustumpfen, mit etwas Alkali vermischt und hierauf die Leukobase durch Zusatz von Kochsalz als Chlorhydrat gefällt.

Nach GATTERMANN arbeitet man so, daß man die kalte Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan sehr langsam und unter stetem Rühren mit einer Paste von molekularem Kupfer vermischt, deren Gewicht einem Trockengehalt von 4 kg Kupfer entspricht. Es erfolgt eine stürzende Stickstoffentwicklung. Der Zusatz von Kupfer muß deshalb sehr langsam geschehen. Nach beendeter Reaktion wird von dem aus Kupfer und Kupferchlorür bestehenden Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird zur Abstumpfung der Säure mit etwas Natronlauge versetzt, und aus der noch sauren Lösung das Chlorhydrat der m-Chlorleukobase



abgesalzen. Dieses wird in Wasser gelöst, und mit Natronlauge die freie Base gefällt.

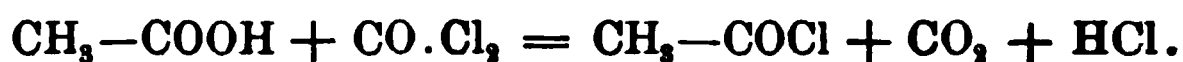
ANGELI<sup>2</sup> benutzt an Stelle der SANDMEYERSchen Lösungen oder des Kupferpulvers Kupfersulfatlösungen, die er mit der nötigen Menge an der betreffenden Halogenwasserstoffsäure u. s. w. und an Natriumhypophosphit versetzt. Seine Versuche ergaben, daß die Anwendung seiner Methode zur Gewinnung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin sich sehr vorteilhaft gestaltet und recht gute Ausbeuten giebt.

<sup>1</sup> D. R.-P. 55621. — <sup>2</sup> B. 24. R. 952.



## Phosgen.

KEMPE<sup>1</sup> fand schon, daß, wenn auch Phosgen bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Essigsäure wirkt, diese doch im Einschlußrohr bei 110–120° von ihm in Acetylchlorid übergeführt wird.

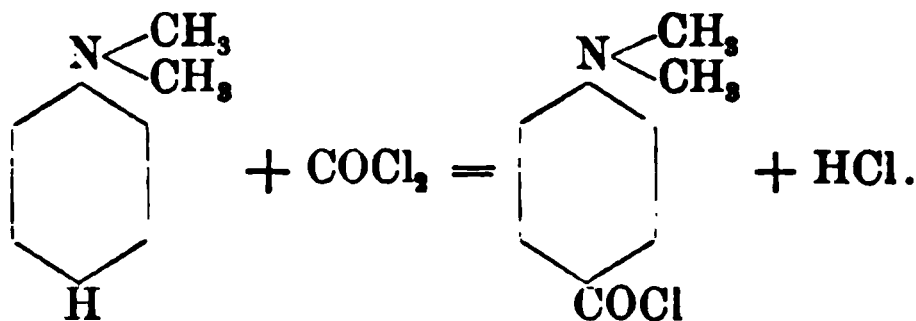


Als er es auf Benzaldehyd im Rohr bei 120° wirken liefs, bekam er Benzoylchlorid



kurzum seine Wirkung erinnert an die des Phosphorpentachlorids.

Dieses wurde Veranlassung, die Brauchbarkeit des Phosgens zum Führen von Chlor auch in sonstige Verbindungen zu untersuchen, und zu dem Resultat, daß Chlorkohlenoxyd zur direkten Gewinnung von Säurechloriden z. B. aus tertiären Basen, wie Dimethylanilin oder Diäthylamin dienen kann, wie sich aus folgender Gleichung ergibt, aus der wir auch sehen, daß hierbei die Chlorierung durch Umsetzung erfolgt



Zum Zwecke dieser Reaktion werden die tertiären Basen<sup>2</sup> in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bis zu ca.  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichts unter Abkühlung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt, und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur (20°) digeriert, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist. Dann versetzt man, wenn man direkt die freie Säure aus ihrem Chlorid gewinnen will, die Schmelze mit Wasser, macht alkalisch, treibt das überschüssige Dimethylanilin über, und fällt aus der Flüssigkeit mit Essigsäure die Dimethylamidobenzoessäure aus. Aber die Beimengungen von salzsaurem Dimethylanilin und freiem Dimethylanilin sind in vielen Fällen der direkten Weiterverwendung des Chlorids nicht hinderlich. Wie die meisten Säurechloride reagieren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoessäuren, d. h. ohne weitere Hilfsmittel, auf primäre und sekundäre Basen, während mit tertiären Basen nur schwierig, d. h. bei erhöhter Temperatur oder nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln Verbindungen eingehen. (Aus diesem Grunde ist daher im vorliegenden Falle, wo Säurechlorid neben tertiärer Base vorhanden ist, ein nennenswertes Fortschreiten der Reaktion im Sinne einer Ketonbildung nicht zu erwarten.) Siehe auch im Kapitel „Kondensation“ weiteres über das Phosgen, sowie namentlich weiterhin beim Sulfuryloxychlorid.

## Phosphoroxychlorid.

Das Phosphoroxychlorid, welches meist als Nebenprodukt bei der Säurechloriddarstellung mit  $\text{PCl}_5$  erhalten wird, und auch nach ODLING<sup>3</sup> durch

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 2. 1. 412. — <sup>2</sup> *D. R.-P.* 44238.

<sup>3</sup> *A manual of chemistry* 1. 287.



te Vereinigung von Sauerstoff und Phosphortrichlorid beim Siedepunkt  
stärkeren dargestellt werden kann, dient zur Gewinnung von Chloriden aus  
bolen



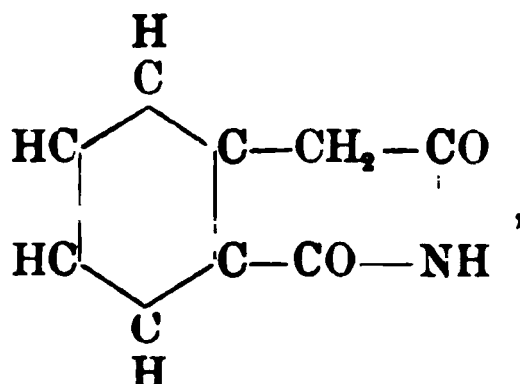
Auf Säuren wirkt es nicht, wohl aber auf deren Natriumsalze. Zuerst  
n es GERHARDT und CHIOZZA<sup>1</sup> für diesen Zweck benutzt. Nach den  
rsuchungen GEUTHERS<sup>2</sup> verläuft die Reaktion so, daß sich dabei meta-  
phorsäures Natrium bildet. Bei der Einwirkung auf Natriumsalze von  
en mag es öfters dem Phosphorpentachlorid vorzuziehen sein, weil es  
iger heftig auf etwaige in diesen vorhandene empfindliche Nebengruppen  
st. Man begegnet ihm bis jetzt mehr in der Patent- als in der wissen-  
schlichen Litteratur.



Man arbeitet etwa derart, daß man das Phosphoroxychlorid auf das in  
an Kolben mit Rückflusskühler befindliche fein gepulverte Natrium Salz  
ben läßt und nach eingetretener Reaktion noch eine Zeit lang im Wasser-  
be erhitzt, oder man wendet Lösungsmittel an.

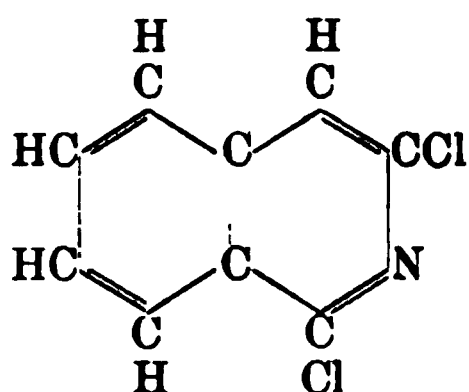
RÜGHEIMER und HOFFMANN<sup>3</sup> verfahren, als sie von der Äthylmalonsäure  
3,  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{C} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  zu deren Anilid  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CO.NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  kommen wollten, z. B.  
gender Art. Sie übergossen 2 Teile scharf getrocknetes äthylmalonsäures  
mum mit wasserfreiem Benzol, und ließen unter guter Kühlung nach und  
h 1 Teil in Benzol gelöstes Phosphoroxychlorid hinzutreten. Die Reaktion  
de sodann durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zu  
so erhaltenen Produkt ließen sie bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls  
Benzol verdünntes Anilin tropfen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom  
gechiedenen abfiltriert, das nach dem Umkrystallisieren sich als das ge-  
hte Anilid erwies. Sie haben also das Chlorid der Äthylmalonsäure gar  
t erst rein dargestellt, was sich beim Arbeiten mit Säurechloriden, die nur  
Durchgangsstadium dienen, sehr oft empfiehlt, siehe z. B. die Mitteilungen  
Säurechloride im Kapitel „Esterdarstellung“.

In neuerer Zeit ist es auch von GABRIEL<sup>4</sup> benutzt worden, um aus dem  
iso-o-phthalimid



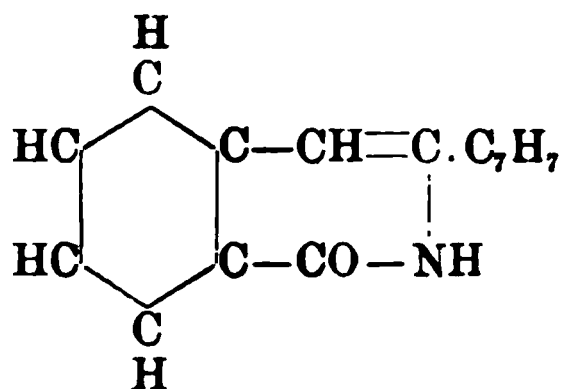
welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigentümlichen An-  
ordnung enthält, den Sauerstoff unter gleichzeitiger Chloreinführung zu ent-  
ziehen. Durch dreistündiges Erhitzen des Einschlußrohres auf 150—170°,  
mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt war, war das  
Imid in Dichlorisochinolin

<sup>1</sup> Cr. 36. 655. — <sup>2</sup> Ann. 123. 114. — <sup>3</sup> B. 17. 739. — <sup>4</sup> B. 19. 1655.

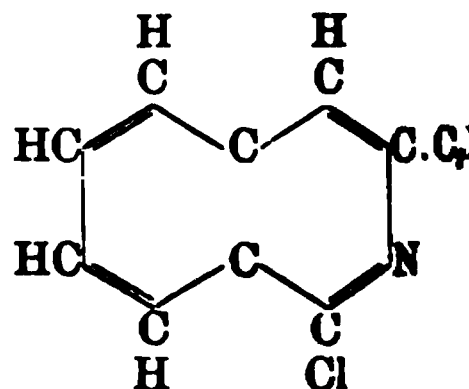


übergegangen, welches sich, als der Rohrinhalt in das fünffache Volum Alkohol gegossen wurde, in Krystallen abschied. Die Methode hat in ähnlichen Fällen viel Nachahmung gefunden.

RUHEMANN<sup>1</sup> erwärmte Iso-p-Xylalptalimidin mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Durch Zugabe von Alkohol zur klaren gelben Lösung des im Phosphoroxychlorid gebildeten Chlorkörpers erfolgte Zerstörung des Oxychlorids und Abscheidung einer krystallinischen Substanz, welche bei weiterer Zugabe von Wasser noch vermehrte. Es war auf diesem Wege  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -p-Tolyloisochinolin entstanden.



war übergegangen in



So scheint das Phosphoroxychlorid ein ganz allgemein verwendbares Mittel zur Überführung derartiger Ketoverbindungen in sauerstofffreie geschlossene Doppelringe zu sein.

### Phosphorpentachlorid.

Das Phosphorpentachlorid verdampft schon weit unter 100°, und sublimiert nach GIBBS und CASSELMANN<sup>2</sup> zwischen 140 und 160°. Es ist ein allgemeines Mittel für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor in der aliphatischen und aromatischen Reihe verwendbares Mittel. Von allergrößter Wichtigkeit ist, daß es nicht nur alkoholische Hydroxyle, sondern auch das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor ersetzt, und so das brauchbarste Mittel zur Überführung der Säuren in Säurechloride bildet.

Ebenso ersetzt es in der Ketongruppe wie Aldehydgruppe das dort gebundene Sauerstoffatom durch 2 Atome Chlor.

Auch wollen wir hier gleich auf eine seiner weiteren Eigenschaften hinweisen, die bisher wenig Beachtung gefunden hat, obgleich ihre Wichtigkeit durchaus nicht neueren Datums ist, die aber, wenn die Beobachtung richtig ist, oft von großem Werte sein mag. Nach COLSON und GAUTIER<sup>4</sup> kann man nämlich mittels des Pentachlorids ganz bestimmte Mengen Chlor

<sup>1</sup> B. 24. 3975. — <sup>2</sup> B. 26. 523. — <sup>3</sup> J. B. 1879. 55.

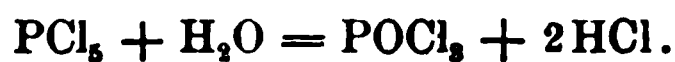
<sup>4</sup> Cr. 102. 690.

ologe des Benzols einführen. Erst, wenn der Wasserstoff der Seiten-  
a ersetzt ist, tritt hierbei Chlor in den Kern. Man erhitzt zu dem  
k im Einschlussrohr auf etwa 200°. Sie erhielten auf diese Art z. B.  
achlorxylol  $C_6H_4(CCl_3)_2$ . Siehe auch die Mitteilungen beim Phosphor-  
achlorid als Chlorüberträger S. 348.

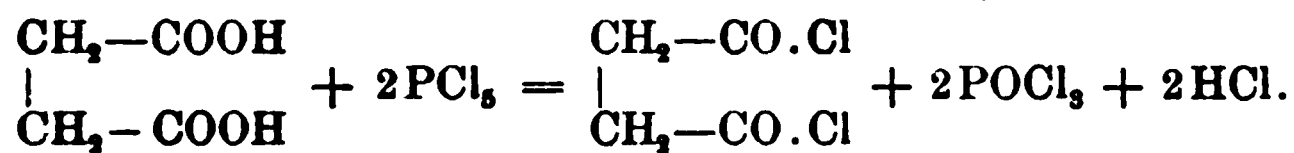
CAHOURS<sup>1</sup> hat im Jahre 1846 zuerst es selbst genau und dann seine  
wirkung auf Zimtsäure, Benzaldehyd u. s. w. untersucht, nachdem DUMAS

PELIGOT schon 10 Jahre früher es einmal zur Gewinnung von Cetyl-  
rid aus Cetylalkohol benutzt hatten. Die Reaktionsfähigkeit der Säure-  
ide ist, von verschwindenden Ausnahmen (siehe weiterhin) abgesehen, be-  
entlich sehr groß, und so dienen sie oft nur als Zwischenprodukte zwischen  
Säure und dem eigentlich aus ihr darzustellenden Körper, wofür wir auf  
363 soeben ein Beispiel hatten. In solchen Fällen kann man sich also  
die doch immer mit Verlusten verknüpfte Reindarstellung des Chlorids  
ren, und gleich das Rohchlorid weiterverarbeiten, wofür wir im folgenden  
weitere Anzahl Beispiele finden.

Man darf Phosphorpentachlorid nur auf ganz trockne Substanzen wirken  
lassen, da sonst seine Umsetzung mit dem vorhandenen Wasser zu Phosphor-  
chlorid und Salzsäure jeder anderen Reaktion vorangeht

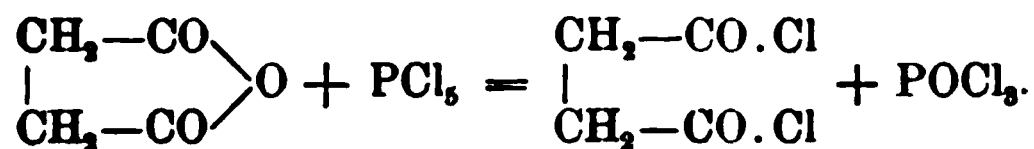


Der Vorgang der Chloridbildung vollzieht sich z. B. bei der Bernstein-  
säure nach folgender Gleichung:



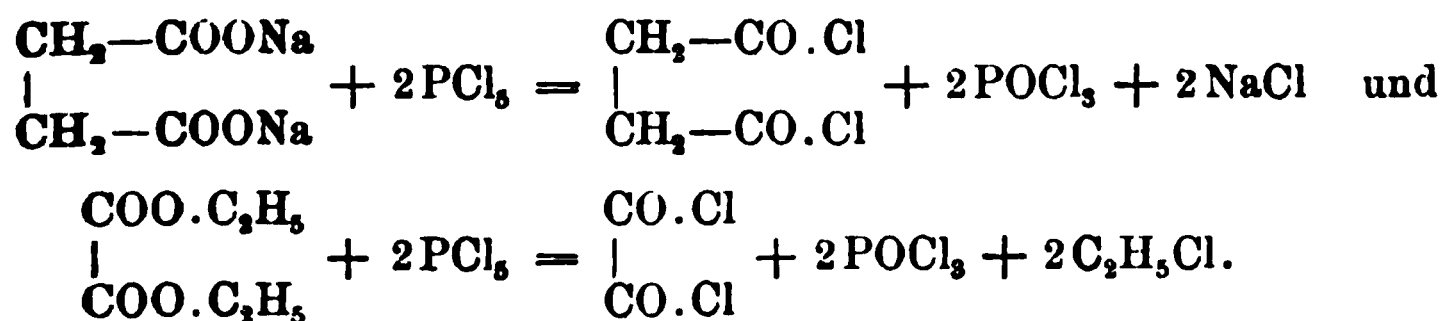
Auf diesem Wege ist das Succinylchlorid als erstes Säurechlorid von  
REHARDT und CHIOZZA<sup>2</sup> erhalten worden.

Ganz allgemein kann man mit der Hälfte des Pentachlorids auskommen,  
an man es statt auf die Säure auf deren Anhydrid zur Wirkung bringt.  
es gilt besonders für die Fälle, wo das Anhydrid bequemer als die Säure  
zugänglich ist, wie beim Phtalsäureanhydrid. Unsere Gleichung soll  
wieder auf Bernsteinsäureanhydrid beziehen:



iter kann man ganz allgemein statt der freien Säuren ihre Alkalisalze  
r Ester mit Phosphorpentachlorid behandeln. Dieses wird namentlich von  
resse sein, wenn die freien Säuren sich nur schwer völlig trocknen lassen.

Verlauf der Reaktion ist hier folgender



<sup>1</sup> Cr. 22. 846 und 25. 724. — <sup>2</sup> Cr. 36. 1050.

Das Arbeiten mit dem Phosphorpentachlorid gestaltet sich in Hauptsache stets so, daß man zur trocknen Säure, ihrem trocknen A Ester oder ihrem Anhydrid allmählich das Phosphorpentachlorid Falls die Einwirkung sehr heftig ist, kühlt man, bzw. kühlt man d und das Chlorid, schon bevor man sie zusammengiebt, möglichst s Als Apparate dienen Kolben oder Retorten, die mit Rückflußkühl sehen sind. Wie man die Säurechloride rein darstellt, oder ohne v völlige Reinigung weiterverarbeiten kann, finden wir teils im folgend Seite 373 zusammenhängend mitgeteilt.

So kam FAUCONNIER<sup>1</sup> im Jahre 1892 zum Chlorid der Oxalsäure welches andere vor ihm vergeblich darzustellen versucht hatten, nach voriger Seite gegebenen Gleichung, als er in 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Phosphorpentachlorid eintrug, und das Gemisch am Rückflu erhitzte. Bei 125° entwich lebhaft Chloräthyl nebst etwas Salzsäure dann destilliert wurde, ging zwischen 150 und 155° ein Gemisch von Äthyl, Phosphoroxychlorid und Oxalylchlorid über, aus dem mittels fraktionierter Destillation das Oxalylchlorid als eine bei 70° siedende Flüssigkeit die die typischen Eigenschaften des Säurechlorids in ausgesprochenster Weise zeigt, gewonnen wurde.

Zur Mäßigung der sehr heftigen Einwirkung des Phosphorpentachlorids verdünnt man es mit oder löst es in

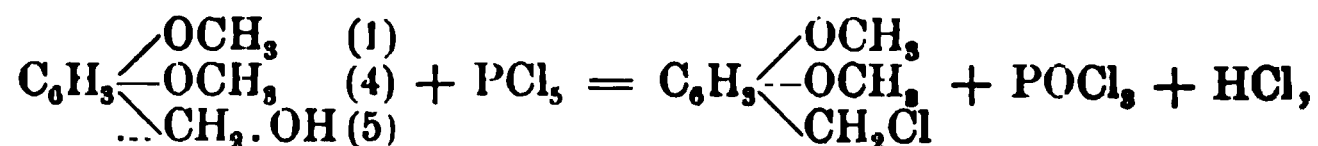
Benzol.

Chloroform.

Petroläther.

Phosphoroxychlorid.

BAUMANN und FRÄNKEL<sup>2</sup> führten den Dimethylgenthisinalkohol, Darstellung wie bei den Reduktionen mit Natriumamalgam finden, zum Chlorid, das p-Dimethoxybenzylchlorid, über,



indem sie in seine kalte Lösung in Benzol die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid eintrugen. In kurzer Zeit ist die Einwirkung beendet. Die Benzollösung wird mit kaltem Wasser zur Beseitigung des Phosphoroxychlorids gewaschen, hierauf mit dem gleichen Volum Äther verdünnt, zur Entfernung der letzten Reste von Säuren mit Sodalösung geschüttelt und bei 40° Temperatur verdunstet, worauf das Chlorid auskrystallisiert.

Nach GRÄBE<sup>3</sup> gießt man 50 g vom Krystallwasser befreite o-Toluenbenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$  am besten in geschmolzenem Zustande in 300 ccm thiophenfreies Benzol, und erwärmt etwas, bis die Säure gelöst hat. Dann läßt man abkühlen und fügt Phosphorpentachlorid in geringem Überschuss, nämlich 48 statt 46 g zu. Es ist nicht notwendig letztere zu pulvern. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und das Gemisch erhitzt sich allmählich bis zum Sieden. (Er erwärmte dann noch ge

<sup>1</sup> Cr. 114. 123. — <sup>2</sup> Z. 20. 221. — <sup>3</sup> Ann. 291. 12.

e auf dem Wasserbade, stellte den Ballon in kaltes Wasser und leitete Ammoniak mittels einer trichterförmig erweiterten Röhre ein, bis es nicht absorbiert wurde. Nach Zugabe von 200 g schwach ammoniakalischem Wasser schwamm das Benzol obenauf, welches das Amid der Säure  $C_6H_5-C_6H_4-CO-NH_2$  gelöst enthielt.)

BAEYER<sup>1</sup> erwärmte 5 g Isatin mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 10 g trockenem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen. Nach Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung erstarrte das Ganze zu kleinen Krystallen von Isatinchlorid  $C_8H_4ClNO$ . Ausbeute 4 g anstatt 5,5 g.

Chloroform löst etwa 20% seines Gewichtes an Phosphorpentachlorid. REY und KÖNIGS<sup>2</sup> lösten z. B. Orthonitrobenzylalkohol in 10 Teilen trockenem Chloroform, trugen dann allmählich unter Abkühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid ein und zersetzten das gebildete Phosphoroxymid durch Zusatz von Wasser. Darauf wurde die Chloroformschicht abgelesen und nach dem Abdestillieren des Chloroforms das Orthonitrobenzylchlorid erhalten.



Zur Darstellung von Cinchotinchlorid  $C_{19}H_{23}ClN_2$  aus Cinchotin  $C_{19}H_{24}N_2O$  nach KÖNIGS und HOERLIN<sup>3</sup> 1,3 Teil feingepulvertes Phosphorpentachlorid mit trockenem Chloroform übergossen und wird dazu allmählich eine Menge von 1 Teil einfach salzsaurem Cinchotin in Chloroform hinzugegeben.

Man erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die anfangs ausgeschiedenen festen Teile völlig ölig geworden sind, und bis eine Probe der Base sich klar in wenig Äther löst. Nach dem Abdestillieren und längerem Stehen verwandelt sich das Öl größtenteils in eine gallertartige Masse. Hierauf gießt man in den Kolben Eiswasser zur Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen, hebt die wässrige Lösung, welche salzsaures Cinchotinchlorid enthält, ab, fällt mit Ammoniak, extrahiert die Base mit Äther, und führt sie in das gut krystallisierende bromwasserstoffsaure Salz über.

BERKENHEIM<sup>4</sup> übergoss etwas mehr als die theoretische Menge von Phosphorpentachlorid mit Petroläther und trug Menthol in kleinen Portionen unter sorgfältiger Eiskühlung ein, indem er nach jedesmaliger Zugabe das Vorhandensein der Salzsäureentwicklung abwartete. Nach Entfernung des Petroläthers wurde das erhaltene Produkt destilliert, wobei aus 100 g Menthol eine bei 209—210° und 15 g einer bei 167—169° siedenden Fraktion erhalten wurden; erstere erwies sich als Menthylchlorid  $C_{10}H_{19}Cl$ , letztere als Menthon  $C_{10}H_{18}$ , welches seine Entstehung also der wasserentziehenden Wirkung des Pentachlorids auf Menthol  $C_{10}H_{19}OH$  verdankt.

WALLACH<sup>5</sup> löste 45 g Fenchylalkohol in 80 g niedrig siedendem Petroläther und trug nach und nach 60 g Phosphorpentachlorid in die Lösung ein. Es findet eine sehr lebhafte Reaktion statt, nach deren Beendigung die Base mit Äther extrahiert und die Menge von den kleinen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors ab-

<sup>1</sup> B. 12. 456. — <sup>2</sup> B. 18. 2402. — <sup>3</sup> B. 27. 2291. — <sup>4</sup> B. 25. 686.

<sup>5</sup> Ann. 263. 148.

gegossen, und durch Destillation aus dem Wasserbade im Vakuum von äther und Phosphoroxychlorid möglichst befreit wird. Das Fenchylchlorid flüssig, und da es somit durch Krystallisation nicht zu reinigen ist, gesucht es durch Destillation mit Wasserdampf von den anhängenden Phosphorverbindungen vollkommen zu befreien. In der That geht das mit den Dämpfen über, und eine fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume liefert es schliesslich ganz rein.

PECHMANN<sup>1</sup> befeuchtete in einem Fraktionierkolben mit angeschrägter Vorlage 14 g rohe Cumalinsäure mit Phosphoroxychlorid und mischte hinzu 22 g Phosphorpentachlorid dazu, während gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde das Phosphoroxychlorid aus dem Ölbad, der Rückstand im luftverdünnten Raume abdestilliert, und bei 80 mm Druck ging alles bei zirka 180°C über. Es gelang aber nicht, das so erhaltene Chlorid der Cumalinsäure von Phosphorverbindungen zu befreien.

PSCHORR<sup>2</sup> trug im Anschluss an das Verfahren von FISCHER und KURZEL<sup>3</sup> 50 g o-Nitrozimtsäure in kleinen Portionen abwechselnd in Phosphorpentachlorid in 50 ccm Phosphoroxychlorid in der Weise in den Kolben ein, dass erst nach erfolgter Lösung der Zusatz der betreffenden Säure wieder erneuert wurde. Die Masse erwärmt sich dabei schwach, es resultiert eine rotbraun gefärbte Lösung. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleibt das Säurechlorid als ein krystallinisch erstarrendes Öl, welches mit 300 ccm trockenem Benzol aufgenommen wird. Leitet man in diese Lösung trockenes Ammoniakgas, so fällt neben Chlorammonium das o-Nitrozimtsäureamid in fast farblosen Krystallen nieder.

VICTOR MEYER<sup>4</sup> suchte das Chlorid der symmetrischen Trinitrobenzoesäure zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure herzustellen. Doch tritt dabei wegen der Schwerschmelzbarkeit des Chlors bisweilen Überhitzung und Zersetzung ein. Besser erhält man es, wenn man die Säure mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erwärmt, und die rückständige feste Masse mit Wasser aufschlämmt und trocknet.

Dieses Chlorid ist so unempfindlich gegen Wasser, dass die Chlorbestimmung mit Sicherheit ergab, dass das Chlorid wirklich  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_6$  ist. Es kann durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt werden. Mit Methyl-Äthylalkohol u. s. w. gekocht liefert es, trotz seines Verhaltens gegen Wasser, leicht die entsprechenden Ester.

Auf Mekonsäure wirkt, wie HILSEBEIN<sup>5</sup> fand, Phosphorpentachlorid sehr träge ein, aber sofort erfolgt die Einwirkung auf Zugabe von Phosphoroxychlorid. Nach seinen vielfachen Versuchen kam er schliesslich zu folgender Art des Arbeitens.

80 g feingepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure werden mit 417 g (5 Mol.) Phosphorpentachlorid in einer geräumigen, mit Rückflussvorrichtung versehenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 g P

<sup>1</sup> Ann. 264. 282. — <sup>2</sup> B. 31. 1295. — <sup>3</sup> B. 16. 34. — <sup>4</sup> B. 27. 3154.

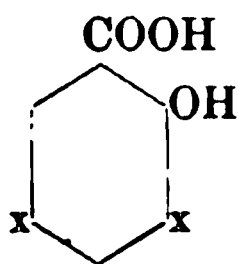
<sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 32. 132.

Chlorid erfolgt eine stürmische Reaktion unter Wärmeentwicklung. Es treten Ströme von salzsaurem Gas, und der Retorteninhalt verflüssigt sich bis auf einen kleinen Teil, der später durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht wird. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit allmählich eine dunkle, welche Farbe nach etwa anderthalbstündiger Dauer milchfarbig braun wird. Mit dem Farbumschlag sistiert man sogleich das Erhitzen. Alsdann destilliert man das Phosphoroxychlorid ab, wobei man die Temperatur bis 100° steigen läßt, und verwendet den weiter nicht gereinigten Rückstand. Es zeigte sich, daß sich Chlormekonsäurechlorid gebildet hat, Chlor also auch in den Kern getreten ist.

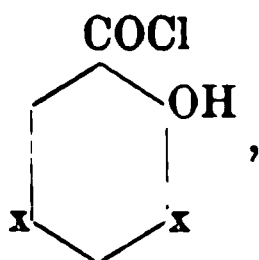
Wir sahen soeben, daß Phosphorpentachlorid manche Säuren nicht ohne weiteres in das Chlorid überführt, sondern daß man, um die Reaktion in Gang zu bringen, Phosphoroxychlorid zufügen muß. Aber es sind auch Säuren bekannt, in denen es dieses überhaupt nicht leistet. In ihnen vermag die Säure nur ins Anhydrid statt ins Chlorid zu verwandeln. Eine derartige Beobachtung machte z. B. PRINZ,<sup>1</sup> der, selbst wenn er auf Hemipinonsäure einen bedeutenden Überschuss von Phosphorpentachlorid wirken ließ, nur Hemipinonsäureanhydrid, und niemals das Chlorid bekam.

Als AUWERS und JACOB<sup>2</sup> die Butantetrakarbonsäure mit der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben, und nach beendigter Reaktion das Phosphoroxychlorid abdestillierten, hinterblieb ein dicker Brei von Krystallen, die sich als reines Anhydrid erwiesen. Auch dieses Anhydrid wird von Phosphorpentachlorid selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen.

Die Gewinnung von Säurechloriden mittels Phosphorpentachlorid ist schließlich noch dadurch eine Einschränkung, daß neben der Karboxylgruppe vorhandene Atomkomplexe, wie Hydroxyle, gleichzeitig durch die Reagenz angegriffen werden. Dahin gehören z. B. die Weinsäure, Salicylsäure u. s. w. Die Darstellung des Chlorids der Salicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  kann also auf diesem Wege nicht ausführbar sein. Eine sehr merkwürdige Beobachtung ist es jedenfalls, daß aber manche Disubstitutionsprodukte der Salicylsäure von der Formel



in Phosphorpentachlorid übergehen in das zugehörige Chlorid



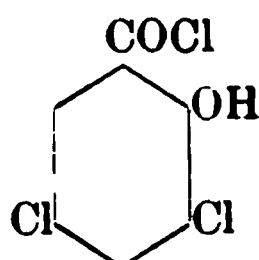
daß sich die Hydroxylgruppe mit Phosphorpenta- oder Phosphoroxychlorid bei der Reaktion umsetzt. Hier wird also offenbar die Carboxylgruppe und die beiden anderen Gruppen geschützt. Dieses ist vielleicht der

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 24. 371. — <sup>2</sup> B. 27. 1125.



markanteste unter allen bisher bekannt gewordenen Fällen auf dem Gebiete der Schutzwirkung durch benachbarte Gruppen. Die Ausführung des Verfahrens<sup>1</sup> zur Gewinnung des Dichlorsalicylsäurechlorids gestaltet sich der folgenden Art.

20,7 kg Dichlorsalicylsäure werden fein verrieben mit 20,9 kg Phosphor-pentachlorid gemischt, und die freiwillig eintretende Reaktion wird durch lindes Erwärmen zu Ende geführt. Man destilliert sodann das entstandene Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und krystallisiert den Rest aus Petroläther um, worauf man prismatische Krystalle des Dichlorsalicylsäurechlorids von der Formel



erhält.

Auf dem gleichen Wege läßt sich die Dijodsalicylsäure<sup>2</sup> 1,2,3-chlorieren. Das Dijodsalicylsäurechlorid krystallisiert man hernach ebenfalls aus hochsiedendem Petroläther um.

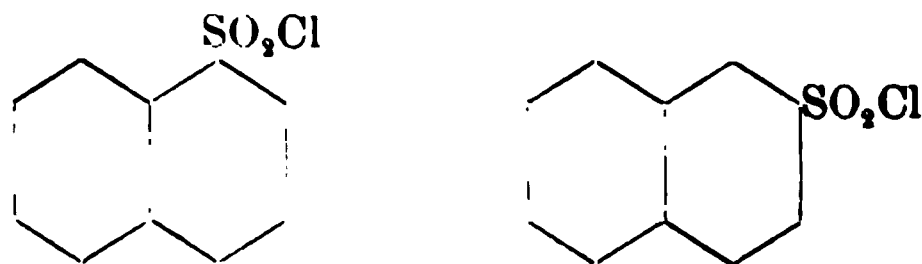
Phosphorpentachlorid wirkt wie auf Karbonsäuren auch auf Sulfosäuren ein. In der gleichen Weise, wie es in den Karbonsäuren das Hydroxyl der Karboxylgruppe durch Chlor ersetzt, ersetzt es sie auch in der Sulfogruppe



Aber der Verlauf der Reaktion ist kein so glatter, und es scheint gut zu sein, stets einen Überschufs von Phosphorpentachlorid anzuwenden.

Wie OTTO und RÖSSING<sup>3</sup> gefunden haben, bildet sich nämlich, wenn man zur Darstellung von Säurechloriden äquimolekulare Mengen Phosphor-pentachlorid und sulfosaures Salz auf einander wirken läßt, neben z. B. Naphtalinsulfochlorid ein in Benzol unlöslicher Körper oft in beträchtlicher Menge, der bei nochmaliger Behandlung mit Phosphorpentachlorid erst in Sulfosäurechlorid verwandelt wird. Sie empfehlen deshalb zur Darstellung solcher Chloranhydride auf jedes Molekül sulfosaures Salz 1 1/2 Mol. Phosphor-pentachlorid zu verwenden, die Verbindungen im Kolben bis zur Vollendung der Reaktion gelinde zu erwärmen, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser, das auf Sulfochloride nicht wirkt, einzutragen und das dann unlösliche, nachdem es durch Auswaschen hinreichend gereinigt und an der Luft getrocknet worden ist, durch Umkrystallisieren aus Benzol, worin es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löst, zu reinigen.

ERDMANN und SÜVERN<sup>4</sup> stellten die Chloride der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäuren



folgender Art dar:

<sup>1</sup> D. R.-P. 89596. — <sup>2</sup> D. R.-P. 92357. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 47. 95.

<sup>4</sup> Ann. 275. 232.

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 Liter Inhalt wurde mit 2 kg grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt, und unter starkem Umschütteln 2 kg bei 150° getrocknetes  $\alpha$ -naphtalinsulfosaures Natrium noch warm eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmte sich und wurde flüssig, aber in der Zeit von 1 $\frac{1}{2}$  Stunden kann die ganze Menge des Salzes eingetragen werden, ohne daß eine so bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, daß das entstandene Phosphoroxychlorid zum Abdestillieren käme. Hernach erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Kolbeninhalt kochen geworden ist, was nach kurzer Zeit eintritt, und destilliert nunmehr in einem Chlorcalciumbade unter vermindertem Druck bei 100° das Phosphoroxychlorid ab. Sobald bei einem Minderdruck von 500 mm Quecksilber im Laufe von 3—4 Stunden 1100 g Phosphoroxychlorid überdestilliert sind, nimmt man den Kolben aus dem Bade, gießt den Inhalt in eine Schellanschale und läßt ihn hier unter Umrühren erkalten. Das Chlorid erstarrt zu einer festen Masse, die fein zerrieben, mit Wasser unter guter Abkühlung behandelt, und sodann abgesogen wird. Nunmehr schmilzt man im Wasserbade, wobei sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche sammelt und entfernt wird. Das neuerdings zerriebene Chlorid trocknet man über Schwefelsäure, löst es in Benzol, aus dem es auf Zusatz von Petroläther wieder auskrystallisiert. 2 kg  $\alpha$ -naphtalinsulfosaures Natrium geben so 1000 g Chlorid gleich 61% der Theorie, von der  $\beta$ -Verbindung ausgehend werden sogar 73% Chlorid erzielt.

Schon das vorangehende ergibt, daß Sulfochloride hauptsächlich von Natriumsalzen ausgehend dargestellt werden. Und so kommt man auch zum Anthracen- $\beta$ -monosulfochlorid, wenn man nach HEFFTER<sup>1</sup> 20 g fein pulverisiertes und bei 160° getrocknetes Natriumsalz der zugehörigen Säure innig mit 15 g Phosphorpentachlorid verreibt und in einem Kolben mit soviel Phosphoroxychlorid und Eisessig verrührt, daß ein leichtbeweglicher Brei entsteht. Dann wird am Rückflusskühler auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, und nach dem Erkalten zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in kleinen Portionen auf die zehnfache Menge stark umgerührter Eisstückchen gegossen, worauf sich das gegen Wasser sehr beständige Sulfochlorid in gelben Flocken abscheidet, die man mit Wasser gut auswäscht, und getrocknet mehrfach aus Toluol umkrystallisiert.

Siehe auch die Darstellung der Sulfochloride mittels Sulfuryloxychlorids. Sehr bemerkenswert erscheint, daß manche Sulfokarboxylsäuren isomere Dichloride geben. Dahin gehören die Dichloride der o-Sulfobenzoessäure  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$ . Man erhält diese isomeren Dichloride, die, weil man von dieser Säure ausgehend zum Saccharin kommt, besonders genau untersucht sind, wenn man 1 Molekül saures o-sulfobenzoesaures Kalium<sup>2</sup> mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid verreibt. Sogleich bilden sich unter heftiger Einwirkung zwei Dichloride  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ , Phosphoroxychlorid, Chlorkalium und Salzsäure. Durch Umkrystallisieren des rohen Dichlorids aus Petroläther kann man es dann weiter in die stabile und die labile Form zerlegen, worauf wir hier nicht näher einzugehen haben.

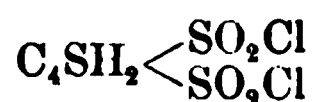
<sup>1</sup> B. 28. 2259. — <sup>2</sup> B. 31. 1653.

Wir sehen immer mehr, daß der Verlauf der Chloriddarstellung Sulfosäuren nicht so glatt wie bei den Karboxylsäuren vor sich geht, daraus erklären sich die häufig von dem erwarteten Erfolge abweichenden Resultate, welche manche Forscher erhalten haben.

So kann nach CLAUß und KNYRIM<sup>1</sup> das Chlorid der  $\alpha$ -Naphtolsäure nicht erhalten werden, sondern es bleibt, wenn man 1 Mole Natriumsalzes der Säure mit 1 Molekül Pentachlorid zur Reaktion ein Teil des sulfosauren Salzes unverändert, während ein anderer Teil Dichlornaphtol übergeführt wird, was also etwa den Beobachtungen von RÖSSING entspricht.

Ganz ähnlich der  $\alpha$ -Naphtol- $\beta$ -sulfosäure verhält sich die  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure,<sup>2</sup> dagegen kam wiederum ZIELSTORFF<sup>3</sup> zum Chlorid der Disulfosäure, indem er deren Kaliumsalz bei 180° trocknete und es mit 2 Molekülen  $\text{PCl}_5$  erwärmte. Nachdem das Reaktionsgemisch mit bis zur neutralen Reaktion gewaschen war, lieferte Umkrystallisieren in Chloroform das gesuchte Chlorid in reinem Zustande.

Wie sich aus dem vorangehenden ergibt, sind also Sulfochloride gemeinen, im Gegensatz zu den meisten eigentlichen Säurechloriden, von großer Beständigkeit auch gegenüber dem Wasser, so daß man manchen ihnen anhaltend mit diesem, oder besser mit schwachen Alkalien, muß, um sie überhaupt in die zugehörige Sulfosäure wieder zurückzuwandeln. Auch lassen sie sich aus Äther, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren, was nochmals zusammenhängend erwähnt sei. § JÄKEL<sup>5</sup> z. B. das Tiophendisulfochlorid



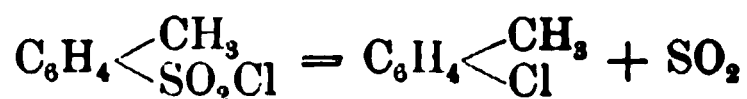
in Äther, aus dem es dann in Nadeln krystallisierte, und das Chlorid der Thiosalicylsäure<sup>6</sup> krystallisiert aus Benzol nach Zugabe von Ligroin.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Sulfochloride bei weiterem Erhitzen, indem es ein Mittel abgibt zu gechlorten Kohlenwasserstoffen, gechlorten Pyridinen u. s. w. zu kommen.

BARBAGLIA und KEKULÉ<sup>7</sup> fanden bereits, daß die Sulfochloride mit Phosphorpentachlorid bei 200° glatt im Sinne der Gleichung



zerlegt werden. Von MICHAELIS<sup>8</sup> ist die Entstehung dieser Produkte in anderer Weise gedeutet worden. Man kann nun hiermit eine Weiterentwicklung des der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs erreichen, um sonst kaum zugänglichen Körpern kommen. Denn nicht erst beim Erhitzen, sondern schon bei der Destillation zerfallen die Sulfochloride in diese und das so leicht zugängliche Toluolsulfochlorid<sup>9</sup> liefert so



Chlortoluol. Die Reaktion erfordert aber eine Temperatur von 250°.

<sup>1</sup> B. 18. 2926. — <sup>2</sup> B. 18. 3157. — <sup>3</sup> Dissertation. Greifswald 1890.

<sup>4</sup> B. 24. R. 654. — <sup>5</sup> B. 19. 189. — <sup>6</sup> D. R.-P. 80713. — <sup>7</sup> B. 5. 8

<sup>8</sup> B. 5. 929. — <sup>9</sup> D. R.-P. 98030.

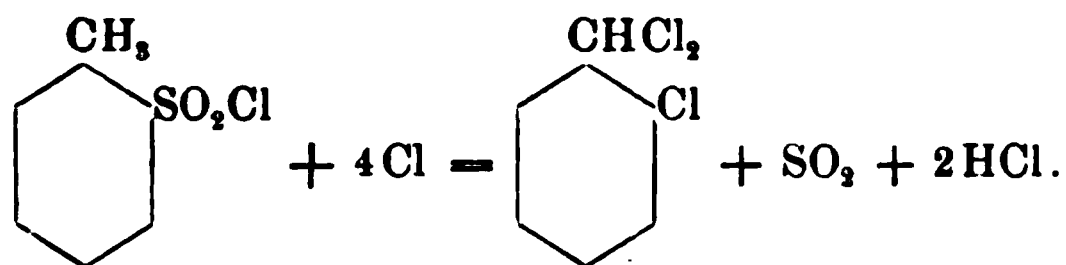
ge dessen treten Zersetzungen ein. Wenn man jedoch gleichzeitig einen trockenen Chlorgases durchleitet, geht die Abspaltung der schwefligen Säure schon bei 150° vor sich, und weiter tritt gleichzeitig Chlorierung in der Seitenkette ein.

Beschleunigend wirkt bei dieser Chlorierungsmethode die Gegenwart von Phosphorpentachlorid.

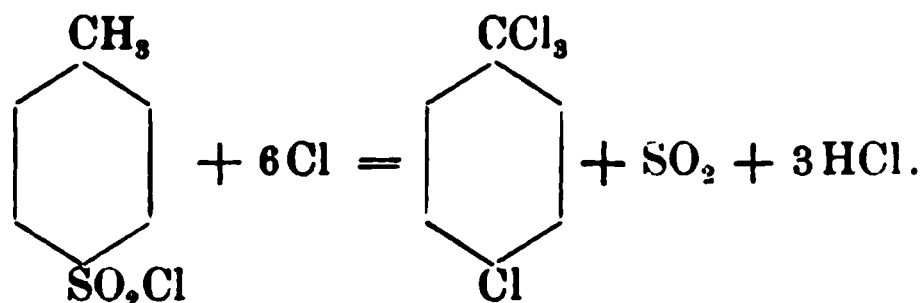
So ist es möglich gewesen, auf diesem Wege o- und p-Chlorbenzylidenchlorid bequemer zu gewinnen, als nach einer der bis dahin (1896) bekannten Methoden. Man erhitzt hierzu o- oder p-Toluolsulfochlorid auf 150°, dann ein trockener Chlorstrom durchgeleitet und die Temperatur zwischen 150° und 200° gehalten. Das Gewicht vermindert sich erst etwas, weil schweflige Säure fortgeht, und man hört auf, wenn das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt ist. Da die SO<sub>2</sub>-Abspaltung und die Chlorierung gleichzeitig vor sich gehen, ist nie eine starke Gewichtsverminderung bemerkbar.

Nach beendigter Reaktion destilliert man, und fängt, wenn man vom Sulfochlorid ausging, dasjenige auf, was von 225° bis 235° übergeht.

Die Reaktion ist unter den angegebenen Bedingungen die folgende:



Wenn man p-Sulfochlorid angewendet, so destilliert man besser unter vermindertem Druck, und fängt bei 60 mm Druck und 155 bis 165° auf. Das Produkt ist aber dann der Hauptsache nach p-Chlorbenzotrichlorid



KÖNIGS und GEIGY<sup>1</sup> sind auf die Art zu bis dahin unbekannten gebildeten Produkten gekommen, indem sie z. B. das Bariumsalz der Pyridinphosphorsäure mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzten. Die Reaktionsmasse wurde in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten sie ein Dichlor- und ein Trichlorpyridin isolieren.

Wir wollen nun zum Schluss im Zusammenhange nochmals betrachten, wie man etwa das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus Säuren erhaltene Produkt reinigen bzw. zur Weiterverarbeitung vorbereiten wird.

Das Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid, welches die Hauptreaktion bei ihrem einfachsten Verlauf liefert, indem die gleichzeitig entstehende Salzsäure gasförmig entweicht, trennt man, wenn das Säurechlorid

<sup>1</sup> B. 17. 1832.

unzersetzt flüchtig ist, durch fraktionierte Destillation, die man nützlich im luftverdünnten Raume ausführt.

Sollte man einen Überschuss von Pentachlorid angewendet haben, giebt man ein wenig Phosphor zu; hierdurch bildet sich aus ihm durch Phosphortrichlorid, das als eine bei 74° siedende Flüssigkeit nunmehr abdestilliert werden kann.

Verträgt das Säurechlorid die Destillation nicht, so wird man es möglichst rein als Rückstand zu erhalten suchen.

So teilen KRAFFT und BÜRGER<sup>1</sup> mit, daß, wenn man gleiche Moleküle der höheren Homologen der Essigsäure in fein zerriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt, die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur zirka 10 mm Druck bis gegen 150° erhitzt, das in der Retorte zurückbleibende Öl soviel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid  $C_nH_{2n-1}-O$  bilden muß, wiegt. Sie stellten so Laurylchlorid  $C_{12}H_{25}OCl$ , Myristylchlorid  $C_{14}H_{27}OCl$  u. s. w. dar, und die Produkte erwiesen sich unmittelbar als Säurechloride.

GRÄBE und BUNGENER<sup>2</sup> erhielten bei der Darstellung des Chlorids der Phenylessigsäure, welches sie durch Destillation reinigen wollten, nur eine geringe Ausbeute, obgleich die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors den Erfolg einer glatten Reaktion machte. Bei Wiederholung des Prozesses mit denselben Molekülen der Ausgangsmaterialien, sofort trat wieder die Reaktion unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde aber je nach der Menge des Phosphoroxychlorids zu verjagen, nicht destilliert, sondern auf 110° erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nicht mehr reagiert wurde. Hierauf blieb das Chlorid der Säure kaum getarbt in der Retorte in sehr guter Ausbeute zurück.

Derartigen Rückstand wird man gut thun, mit absolutem Äther zu versetzen, um etwa mitgebildetes Säureanhydrid zu lösen, dessen Entfernung durch Phosphorpentachlorid ebenfalls veranlassen kann, wie wir aus folgender Gleichung, die sich wieder auf die Bernsteinsäure beziehen soll, zeigen wollen



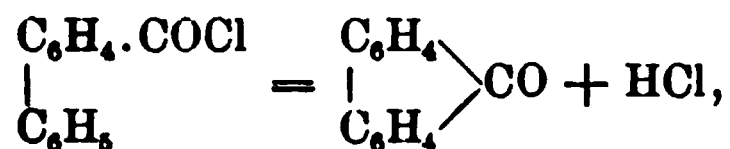
Verträgt das entstehende Säurechlorid das Erwärmen überhaupt nicht, so wird man zu einer der beiden folgenden Methoden sich entschließen müssen, bei deren zweiter auf eine Trennung des Gemisches von Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid überhaupt verzichtet wird.

Die erste Methode besteht darin, daß man das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltene Reaktionsgemisch so lange mit trockenem Äther versetzt, als sich die Trübung noch vermehrt. Nach kräftigem Umschütteln, da Phosphoroxychlorid und Petroläther<sup>3</sup> sich nur schwer mischen, setzt sich dann bei längerem Stehen das Säurechlorid am Boden ab, man, wenn es nötig erscheint, noch weiter reinigt.

Die zweite Methode ergibt sich aus folgendem. Zu den Chloriden, welche wohl in der Kälte entstehen, aber beim Erwärmen sich zersetzen,

<sup>1</sup> B. 17. 1378. — <sup>2</sup> B. 12. 1079. — <sup>3</sup> B. 8. 301.

das Chlorid der Biphenylmethylsäure, weil es bei steigender Temperatur sich in Biphenylenketon und Salzsäure zerfällt

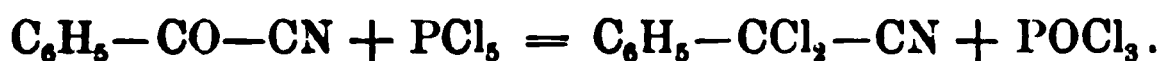


GRÄBE und RATENU<sup>1</sup> fanden. Reibt man nun gleiche Teile Biphenylmethylsäure mit Phosphorpentachlorid zusammen, so verflüssigt sich das Gemenge rasch. Unterwirft man dasselbe aber der Destillation, so destilliert, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, nur Biphenylketon (Diphenylketon) über, und das ändert sich auch nicht bei Verminderung des Druckes. Da es sich um die Gewinnung des Amids der Säure handelte, wurde deshalb das Gemenge von Phosphoroxychlorid und Biphenylmethylsäurechlorid in Benzol gelöst und mit Ammoniak behandelt. So wurden aus 30 g Säure 1 g Amid erhalten.

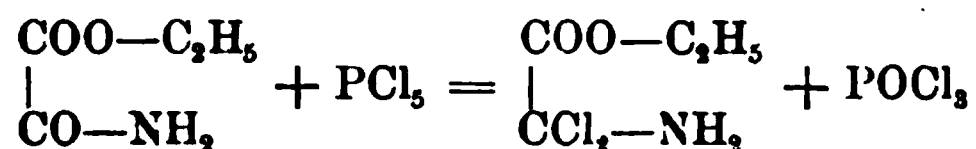
Von weiteren allgemein brauchbaren Reaktionen des Phosphorpentachlorids mögen noch folgende angeführt sein. Es ersetzt also in Aldehyden und Ketonen den Sauerstoff durch Cl<sub>2</sub>; so liefert Aldehyd Äthylidenchlorid



Auch wirkt es lebhaft auf Säurecyanide ein. Bei der Behandlung von Benzoylcyanid mit PCl<sub>5</sub> entsteht nach CLAISEN<sup>2</sup> ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt. Wird dies auf Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Öl ab, welches vom noch beigemengten Cyanid durch Waschen mit etwas Wasser lange befreit und durch Rektifizieren gereinigt wird. Es erweist sich als Äthylidenchloracetnitril



Von WALLACH<sup>3</sup> rührt die Beobachtung her, daß das Pentachlorid, wenn einem Säureamid mehrere CO-Gruppen vorhanden sind, zuerst dasjenige Kohlenstoffatom durch 2 Atome Chlor ersetzt, welches sich am gleichen Kohlenstoffatom mit der NH<sub>2</sub>-Gruppe befindet, daß also z. B. dadurch



Oxamethan in Dichloramidoessigester übergeht. Aus 50 g Oxamethan wurden 10 g Chlorprodukt erhalten, die durch Petroläther abgeschieden wurden.

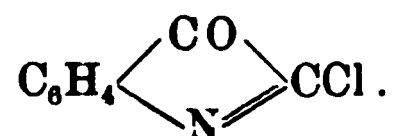
Von Wichtigkeit ist diese Reaktion z. B. zur Aufklärung der Indigsynthese geworden. Versucht man Isatin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}\text{—CO}$  (Pseudoisatin) zu reduzieren, so werden alle Reduktionsmittel sich ausschließlich auf die CO-Gruppe werfen, die unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden ist. Dagegen gelang es BAEYER<sup>4</sup> schließlich, durch Behandeln des Isatins mit Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion auf diesem indirekten Wege auch die andere CO-

<sup>1</sup> Ann. 279. 263. — <sup>2</sup> B. 20. 3185.

<sup>3</sup> B. 8. 301. — <sup>4</sup> B. 11. 1296.

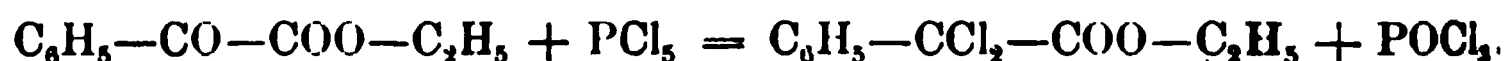


Gruppe zu desoxydieren, die mit dem NH in Verbindung steht. Als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls das Imidchlorid des Isatins



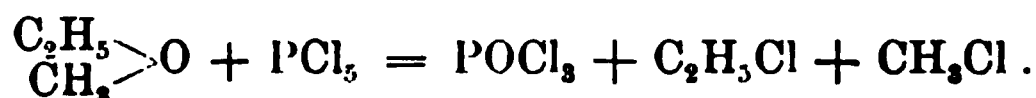
Wir sehen hier, daß in Säurecyaniden und Säureamiden Phosphorchlorid dazu dienen kann, das ursprünglich in der Karboxylgruppe gebundene Sauerstoffatom durch Chlor zu ersetzen, was es, so lange ihm die Hydroxylgruppe vorhanden ist, nicht vermag.

Auf Phenylglyoxylsäureester wirkt es so, daß es ihn in Phenylacetessigsäureester überführt,

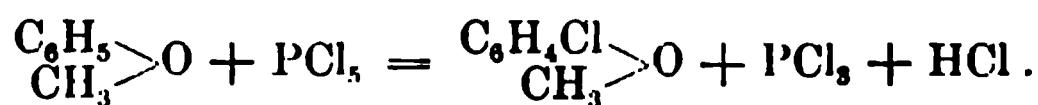


der durch fraktionierte Destillation rein erhalten wird.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Äther der aliphatischen und aromatischen Reihe ist genauer erst im Jahre 1895 von AUTENRIETH untersucht worden. Nach ihm zerfallen die aliphatischen Äther in Chloride im Sinne folgender Gleichung



Nebenbei entsteht also, wie sonst bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf sauerstoffhaltige Körper Phosphoroxychlorid. Wirkt dagegen Phosphorpentachlorid auf die Äther der Benzol- und Naphtalinreihe u. s. w., so entsteht im Benzolkern chlorierte Phenoläther und kein Phosphoroxychlorid, sondern Phosphortrichlorid und Salzsäure. Beim Anisol ist also der Verlauf folgender



Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids erfolgt hierbei sehr leicht zwischen 30 und 70°. Trägt man Phosphorpentachlorid in Anisol in molekularen Mengen, so geht das erstere unter reichlicher Chlorwasserentwicklung in Lösung. Beim Erhitzen der Mischung im Bade Marien zwischen 75 und 90° alles Phosphortrichlorid über. Gießt man jetzt den Rückstand in Wasser, so erhält man ein Öl, welches nach dem Trocknen bei 196° übergeht und p-Chloranisol, das bis dahin nicht dargestellt war. Aus Phenetol erhält man p-Chlorphenetol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$  (1).

PAGANINI<sup>2</sup> fand, daß die Einwirkung des Pentachlorids auch auf andere Körper in charakteristischer Weise verläuft. Nach zweistündigem Erhitzen gleicher Moleküle p-Toluazophenol und  $\text{PCl}_5$  z. B., auf dem Wasserbade resultierte eine orangerote Schmelze, die durch Behandeln mit Wasser den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennung beider bei der Reaktion gebildeten Körper liefs sich so ausführen: Siedender Alkohol aus dem chlorierten Körper p-Toluolazochlorbenzol



<sup>1</sup> Ar. 233. 31. — <sup>2</sup> B. 24. 365.



log, während der aus Aceton umkrystallisierte Rückstand sich als p-Toluolphenylphosphat  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  erwies.

Auch kann man mittels Phosphorpentachlorid manchesmal Nitrogruppen gegen Chlor austauschen. So kamen ALTERBERG und WIDMANN<sup>1</sup> zu damals unbekannten Chlornaphtalinen derart, daß sie zuerst Naphtalin nitrirten, und die Nitrogruppe dann durch Erhitzen des Materials mit Phosphorpentachlorid gegen Chlor austauschte. Heute wird man diesen Austausch durch mittelst der SANDMEYER-GATTERMANNschen Reaktion zu bewirken vermögen, wenn ihr nicht Nebengruppen im Wege stehen, die vielleicht vom Phosphorpentachlorid unbeeinflusst bleiben.

### Phosphortrichlorid.

Phosphortrichlorid ist ebenfalls geeignet Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen, also Alkohole in gechlorte Kohlenwasserstoffe, sowie Säuren in zugehörigen Chloride überzuführen. Für letztere gilt die Gleichung



wie BÉCHAMP<sup>2</sup> zuerst mittheilte. Es wirkt nicht so heftig wie das Pentachlorid, liefert aber als Nebenprodukt an Stelle des flüchtigen Phosphoroxychlorids phosphorige Säure als nicht-flüchtigen Rückstand, deren Trennung von schwer oder nicht unzersetzt flüchtigen Säurechloriden Schwierigkeiten bestehen kann.

Andererseits liefert jedoch 1 Mol. Phosphortrichlorid 3 Mol. Säurechlorid, während 1 Mol. Phosphorpentachlorid nur 1 Mol. von diesem ergibt, wie aus den Gleichungen ersichtlich ist.

So ist die beste Darstellung des Acetylchlorids die, daß man allmählich 1 Theil Phosphortrichlorid zu 9 Theilen Eisessig giebt, hierauf gelinde bis zum Abtreiben aller Salzsäure erwärmt, und nunmehr aus dem Wasserbade stilliirt.

### Salzsäure.

Salzsäure<sup>3</sup> kann in zweierlei Art zur Darstellung chlorhaltiger Körper Anwendung finden, erstens durch Substitution und zweitens durch Addition.

<sup>1</sup> B. 10. 1841. — <sup>2</sup> Cr. 42. 224.

<sup>3</sup> Salzsäures Gas wird man nicht mehr aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickeln, sondern sich einer der folgenden Methoden bedienen, von denen Verfasser die erste und die vierte als die bequemsten betrachtet, und zu benutzen pflegt. Die dritte rührt von HOFMANN (B. 1. 272) her. Man füllt für sie einen Kolben bis zum dritten Drittel seines Volumens mit roher Salzsäure und läßt dann durch einen Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,848 zutropfen. Die anfängliche Erwärmung des Inhalts der Waschflasche zum Zurücksteigen in den Kolben erfordert wenig Aufmerksamkeit. Sie hält aber nicht lange an, und der von da ab sehr regelmäßige Salzsäurestrom hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das spez. Gew. 1,66 erreicht hat. Sie enthält dann nur 0,32% Salzsäure. Ein großer Kolben liefert sehr viel salzsäures Gas, dessen Neuentwicklung allemal auf erneutes Zutropfen von Schwefelsäure beginnt, so daß der frischgefüllte Apparat wochen- und monatelang der sofortigen Benutzung bereit ist.

Man kann auch die Salzsäure zu einer passend erwärmten Schwefelsäure von spez. Gew. 1,711 fließen lassen, was schon nicht mehr so bequem ist,

Die Substitutionsmethode dient hauptsächlich zur Gewinnung Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen. Sie ist sicher die bequemste für diesen Zweck. Falls sie versagt, wird man erst zur Anwen Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid u. s. w. übergehen.

Läßt man die Salzsäure auf den Alkohol wirken, so wird die l so vor sich gehen, daß der gechlorte Kohlenwasserstoff und Wasser



Nach GEUTHER<sup>1</sup> ist dieses z. B. der beste Weg zur Darstellung äthyl. Alkohol, in welchen vorher salzsaures Gas geleitet worden allmählich im Wasserbade erhitzt, wobei das gasförmig entweichende durch etwa 20° warmes Wasser gewaschen, und alsdann durch Ch getrocknet wird. Die beste Ausbeute giebt ein mit 2 Teilen W dünnter und mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigter Alkohol.

Der auffällig erscheinende Wasserzusatz zu den Alkoholen ist nötig, weil diese an und für sich nicht die zur möglichst quantitativ führung der Reaktion notwendige Menge Salzsäure zu lösen vermag teilt MALBOT<sup>2</sup> mit, daß, wenn man 1 Liter Amylalkohol mit salzsä sättigt, sein Volum sich auf 1,7 Liter erhöht. Trotzdem genügt Menge nicht zur völligen Überführung in Amylchlorid, und man i das halbe Volum des Alkohols an höchst konzentrierter Salzsäure Durch Erhitzen dieses Gemisches auf 120—130° erhält man dann siedendes, vom Alkohol freies Amylchlorid; steigert man die Tempe 150°, so bilden sich Nebenprodukte.

Von GROVES<sup>3</sup> rührt der sehr nützliche Zusatz von Zinkchlorid Reaktion her (siehe auch im Kapitel „Kondensation“). Man nach ihm 1 Teil geschmolzenes Chlorzink auf 1,5—2 Teile Alkohol in das siedende Gemisch unter Verwendung eines Rückflusskühlers ein. Anfangs wird das Gas absorbiert, bald aber entweicht, wenn Methylalkohol ausgeht, ebenso schnell, als das Einleiten desselbe

---

und wohl mehr für die Technik, wenn Kammerersäure, die diese Stärke pflegt, zur Verfügung steht, in Betracht kommt.

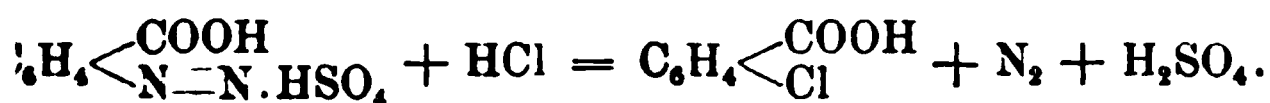
Nach SOLVAY (*D. R.-P.* 54730) bekommt man auch einen regelmäßigen von salzsaurem Gas, wenn man Salzsäure zu einer erwärmten konzentrierten von Chlorcalcium fließen läßt.

Schließlich ist noch ein sehr bequemes Verfahren das, daß man grob stücke in einen Filtrierstutzen bringt, und auf diese konzentrierte Sch tropfen läßt. Hier wird das Gas, das durch den Seitenstutzen abströmt sogleich völlig trocken entwickelt, und eine Füllung mit vielleicht 1 kg Sa recht lange vor. Wenn auch BILTZ (*Zeitschr. physik. Chem.* 2. 965) sagt, derartige Gasentwickelungen im KIPPSchen Apparate ausführen soll, indem Darlegung der Gründe nachzuweisen sucht, daß alle anderen bisher für vorgeschlagenen Apparate diesem bei weitem nachstehen, so ist doch die wendung für die Reaktion zwischen Salmiak und Schwefelsäure nach des Erfahrungen insofern nicht ungefährlich, als das in der Schwefelsäure gelöst salzsaure Gas beim etwaigen Umschütteln des Apparates sich so plötzlich e daß die konzentrierte Säure aus der oberen Öffnung des KIPPSchen Appar hinaus- und weit umhergeschleudert wird. Hierbei blieb einem jüngeren nur dadurch das Augenlicht erhalten, daß der im Abzuge stehende App Schwefelsäure gegen dessen Decke schleuderte, wodurch der Praktikant 2 sich zurückzuziehen.

<sup>1</sup> *Z. Ch.* 1871. 147. — <sup>2</sup> *B. Par.* 3. 1. 604. — <sup>3</sup> *Ann.* 174. 372.

von Chlormethyl aus dem Kühler. Auch KRÜGER<sup>1</sup> empfiehlt, der nach SCHORLEMMER<sup>2</sup> nur der Übelstand anhaftet, daß, wenn es um hochmolekulare primäre Alkohole handelt, das Chlorzink aus dem H<sub>2</sub>O aus ihrem Molekül Veranlassung giebt. Dadurch entsteht ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe, welcher sogleich mit der Salzsäure in einem sekundären Chlorid zusammentritt, wodurch die Ausbeute an dem Reindarstellung des gesuchten Produkts erschwert wird. In anderen Körperklassen können auf diese Art alkoholische Gruppen durch Chlor ersetzt werden; so liefert Glykolsäure Monochlorhydrat, und WERIGO und MELIKOFF<sup>3</sup> erhielten, als sie Glycerinsäure H.OH—COOH längere Zeit mit einem großen Überschuß bei 0° in Salzsäure im Einschlußrohr erhitzen, eine Chlormilchsäure CH<sub>2</sub>Cl—COOH und Dichlorpropionsäure CH<sub>2</sub>Cl—CHCl—COOH. Daraus erfolgt dieser Ersatz stufenweise, und die Anwendung von nur flüssig HCl würde vielleicht zu reiner Chlormilchsäure führen.

Von besonderer Wichtigkeit war es vor dem Auffinden der SANDERMANNSchen Reaktion, daß die Haloidsäuren auf die schwefelverbindungen so einwirken, daß halogenisierte Körper erhalten werden. Die Umsetzung der schwefelsauren Diazobenzoessäure z. B. — die man aus der salpetersauren gewinnt, indem man dieselbe, wie alle diese, in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile Schwefelsäure und Wasser) löst und die Lösung dann aufkocht — mit starkem Alkohol und Äther versetzt, wodurch sie alsbald abgeschieden wird — setzt sich mit Salzsäure nach folgender Gleichung im



Teil Diazosäure verwendet man, wie GRIESS<sup>4</sup> angiebt, 3—5 Teile. Nach beendeter Reaktion, die sich durch Kochen vollzieht, erhält man z. B. aus der schwefelsauren Diazobenzoessäure einen weissen Niederschlag, der nach Waschen mit Wasser fast ganz reiner Chlorbenzoessäure ist.

WALLACH und KÖLLIKER<sup>5</sup> ist, wenn man 10 Teile reines salzsaures Amidobenzol mit 100 Teilen Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) am Rückflußkühler kocht, nach wenigen Stunden alles Amidobenzol zerfällt in einen Dampfstrom durch das Reaktionsprodukt, so daß man etwas Trichlorhydrochinon über. Ausbeute sehr gering.

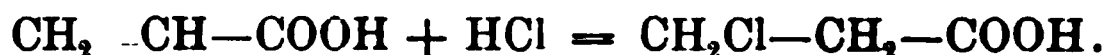
LOSANITSCH<sup>6</sup> kann man die Amidogruppe der aromatischen Amine durch die Diazotierung durch Halogene ersetzen, indem man ein Gemisch von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf sie wirken läßt. Die Methode scheint nach den mitgeteilten Resultaten nicht sehr empfehlenswert, doch bei Einwirkung von Königswasser auf Amine kaum anders zu sein.

Wie sich die Addition von Salzsäure an ungesättigte Körper verhält, sehen wir aus folgendem, wobei es von ganz besonderer Wichtigkeit ist.

<sup>1</sup> Ch. 2. 14. 195. — <sup>2</sup> B. 7. 1792. — <sup>3</sup> B. 12. 178. — <sup>4</sup> B. 18. 960. 7. 396. — <sup>5</sup> B. 18. 39.

keit ist, daß bei derartigen Additionen von Haloidsäuren das Haloid an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom geht.

Die  $\beta$ -substituierten Säuren der aliphatischen Reihe, welche also substituierende Chloratom nicht an demselben Kohlenstoffatom tragen, welchem die Karboxylgruppe sich befindet, können wohl z. B. nur auf dem Wege der Addition von Salzsäure an die entsprechende ungesättigte Säure erhalten werden. Man kommt also zur  $\beta$ -Chlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , durch Vereinigung der Akrylsäure mit Salzsäure<sup>1</sup>



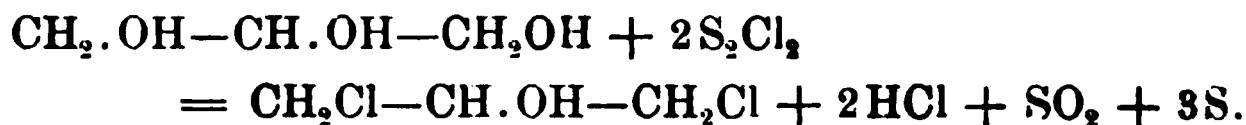
Hinsichtlich der Art und Weise des Arbeitens wird man sich an Seite 297 mitgeteilte halten.

Durch Addition von Salzsäure liefern auch Terpene chlorhaltige Produkte. So teilte DEVILLE<sup>2</sup> bereits im Jahre 1843 mit, daß Terpen mit Salzsäure zur Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$  zusammentrete, und WALLACH<sup>3</sup> giebt neuerdings an, daß eine Lösung von Limonen in Eisessig momentan Chlorwasserstoff (ebenso Brom- und Jodwasserstoffsäure) addiert und den Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$  abscheidet.

### Schwefelchlorür.

Das Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ist zuerst von HEINTZ und dann von CAHILL für die Gewinnung von Dichlorhydrin, das ist also Dichlorisopropylalkohol, aus Glycerin empfohlen und bis heute beibehalten worden. Sonst hat es in die neueste Zeit für chlorierende Zwecke wenig Verwendung gefunden, indem die Chlorverbindungen des Phosphor, im Gegensatz zu dem Verhalten der entsprechenden Bromverbindungen, meist weit geeigneter für den Zweck sind, bzw. dafür gelten. Wir werden aber aus den folgenden Mitteln ersehen, daß das Schwefelchlorür nach den verschiedensten Richtungen zu wirken vermag, und das bisher ziemlich vernachlässigte Studium seiner Einwirkung mag bei manchen Körperklassen noch zu sehr erfreulichen Resultaten führen.

Nach CLAUS<sup>5</sup> vollzieht sich diese Umsetzung nach folgender Gleichung:



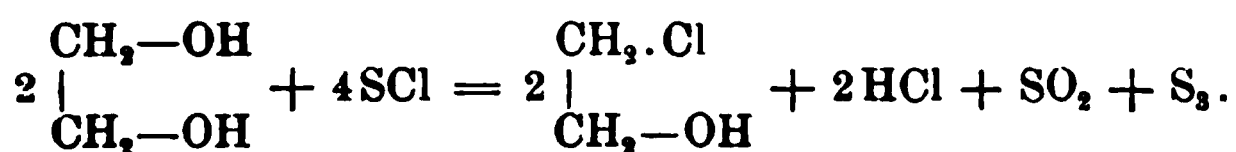
In einen geräumigen, etwa 2 Liter haltenden Kolben, der mit einem Kühlrohr verbunden ist, bringt man 800 g Glycerin vom Kochpunkte  $190^\circ$  — nach RÖSSING<sup>6</sup> soll man wasserfreies Glycerin vom Siedepunkte  $176^\circ$  —  $177^\circ$  nehmen — und trägt in dasselbe 2 kg Chlorschwefel ein, welches unter fortwährendem starkem Umschütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet, und nun entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde zur Verjagung der schwefligen Säure und der Salzsäure. Nach dem Erkalten setzt man der inzwischen bräunlich erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volumen Äther zu, filtriert und destilliert. Durch mehrfache Rektifikation erhält man schließlich reines

<sup>1</sup> Ann. 163. 96. — <sup>2</sup> Ann. 71. 348. — <sup>3</sup> Ann. 236. 9. — <sup>4</sup> Ann. 122. 72.

<sup>5</sup> Ann. 168. 43. — <sup>6</sup> B. 19. 64.

10° siedenden Dichlorisopropylalkohol. MORLEY<sup>1</sup> giebt an, daß die  
te des Verfahrens etwas über 50% der Theorie beträgt.

Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glykol erhält man Äthylen-  
drin, doch haften diesem schwefelhaltige Verunreinigungen an.



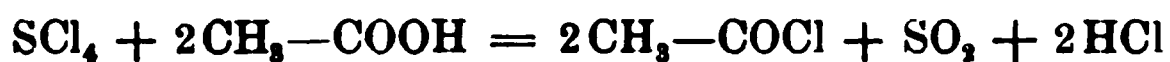
MARIUS<sup>2</sup> hat schon vor langer Zeit angegeben, daß seine Einwirkung auf  
saures Natrium zum Benzoylchlorid führt. In einem neueren Patent,  
ist dieser Angabe nicht im Einklang steht, dient es dagegen zum Ein-  
von Chlor in den Ring der m-Oxybenzoesäure, ohne daß sich deren  
d bilden soll.

Die p-Chlor-m-oxybenzoesäure kann man nämlich diesem zufolge, be-  
r als durch direktes Chlorieren in Gegenwart von Eisenchlorür, mittels  
chwefel<sup>3</sup> herstellen. Zu diesem Zwecke werden vorteilhaft 13,8 kg  
ybenzoesäure in 30 kg Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff  
diert und unter Rühren durch einen Scheidetrichter nach und nach  
Schwefeldichlorid einfließen gelassen. Die Entwicklung von Chlorwasser-  
beginnt sofort und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende ge-  
Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und die Chloroxybenzoe-  
durch Auskrystallisieren aus der doppelten Menge heißen Wassers in  
ben Nadeln rein erhalten. Diese Gelbfärbung rührt von Spuren von  
erbindungen her.

Die Gefahr, daß Schwefelchlorür schwefelhaltige Verbindungen erzeugt,  
überhaupt nicht außer acht gelassen werden. So erhält man nach den  
en von ANGELI und MAGNANI<sup>4</sup> bei seiner Einwirkung auf Acetylaceton  
refelte statt gechlorter Verbindungen, die sogar Endzweck der Reaktion<sup>5</sup>  
n können.

### Schwefeltetrachlorid.

Nach ANGER und BEHAL<sup>6</sup> wirkt Schwefeltetrachlorid auf Eisessig nach  
Gleichung



in, daß er in Acetylchlorid übergeht. Man bringt zur Ausführung  
r Reaktion 2 Mol. Eisessig in einen Kolben und setzt ihnen 1 Mol.  
retel oder Chlorschwefel zu, worauf man unter Abkühlung in einer Kälte-  
shung Chlor einleitet, solange dieses absorbiert wird. Nachdem das Re-  
onsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, erwärmt man den Kolben,  
illiert unter Verwendung eines guten Kühlers und fängt das Destillat in  
r mit Eis gekühlten Vorlage auf. Ströme von entweichendem salzsaurem  
l schwefligsaurem Gas führen sonst zu viel Acetylchlorid mit sich fort.  
dann rektifiziert man die unterhalb 60° übergegangene Flüssigkeit, entzieht  
n Destillat durch Schütteln mit Quecksilber oder fein verteiltem Kupfer

<sup>1</sup> B. 13. 222. — <sup>2</sup> Ann. 106. 302. — <sup>3</sup> D. R.-P. 74493.

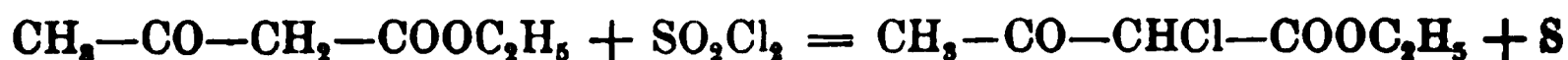
<sup>4</sup> Gazz. chim. 24. 1. 350. — <sup>5</sup> D. R.-P. 71425. — <sup>6</sup> B. Par. 3. 2. 144.

einen schwefelhaltigen Körper, und eine nochmalige Destillation liefert Acetylchlorid in einer Ausbeute von 500 g Chlorid aus 600 g Säure.

### Sulfurylchlorid.

Das Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ <sup>1</sup> führt bei der Einwirkung auf Körperklassen zu gechlorten Produkten, aber auch hier liegt die Gefahr, daß sich schwefelhaltige Produkte bilden, und außerdem lassen die Angaben meist sehr zu wünschen übrig.

ALLIHN<sup>2</sup> ließ Sulfurylchlorid zu Acetessigester fließen. Die so erhaltene Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 193 und 195° über und ließ sich als Acetmonochloressigester, der nach der Gleichung



entstanden war.

ROUBLEFF<sup>3</sup> ließ zu 1 Mol. gut gekühltem Methylacetessigester 1 Mol. Sulfurylchlorid tröpfeln. Nach Zufügen des ersten Drittels trat die Reaktion, die unter Entwicklung von salzsaurem und schwefeligen Gas so lange anhält, als die Zugabe des Sulfurylchlorids dauert. Am Ende dieser erwärmt man auf dem Wasserbade, wäscht in Äther, Verdünnung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet die Lösung mit Calciumchlorid, und kommt schließlich durch fraktionierte Destillation zum reinen Chlormethylacetessigester.

Während dieses so ziemlich alles ist, was von der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aliphatische Körper bekannt ist, ist die auf aromatische Körper mehr untersucht. So erhielt schon DUBOIS<sup>4</sup> durch Erhitzen von Benzol mit ihm im Einschlußrohr auf 150° Chlorbenzol,



und auf dem gleichen Wege aus Phenol Chlorphenol.

<sup>1</sup> Der merkwürdigen Kontaktwirkung eines organischen Körpers auf Sulfurylchlorid, welcher die beste Gewinnungsmethode dieser Verbindung beruht, sei die hier beschrieben. Behandelt man nämlich nach SCHULZE (*J. pr. Ch.* 2. 24. 168) mit gasförmiger schwefeliger Säure, so wird er anfangs oberflächlich feucht, fließt, wie es schon BINEAU beobachtete, darauf zu einer wasserhellen Flüssigkeit, in welcher noch bedeutende Mengen des Gases aufnimmt, und zwar bis 0,88 Teile von 1 Teil des Kampfers bei 725 mm Luftdruck. In diese Flüssigkeit, die durch Schmelzen von Eis auf 0° gehalten wird, leitet man nunmehr trockenes Chlorgas, welches absorbiert wird. Hat der Kämpfer durch abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen sein doppeltes Gewicht an Sulfurylchlorid sich zugesellt, dann vermag das Gemisch beide Gase gleichzeitig zu absorbieren, und die Aufnahme und chemische Veränderung des Gemisches erfolgt leicht und auch bei raschem Strome vollständig, wenn die Flüssigkeitssäule eine genügende und die verteilende Wirkung der Einleitungsöffnung eine gute ist. Beim Abdestillieren erhält man ein Produkt, welches fast keinen Kämpfer enthält, doch gelingt es, bei Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen, weil es schon bei der ersten Rektifikation — es siedet bei 68,4° — reines Sulfurylchlorid zu erhalten. Seinen etwaigen Kämpfergehalt verrät es beim Durchleiten mit Wasser durch zurückbleibende weiße Flocken. Die sehr voneinander abweichenden Angaben über das Sulfurylchlorid haben PAWLEWSKI (*B.* 30. 765) zu einer Untersuchung und genauen Feststellung seiner physikalischen Eigenschaften.

<sup>2</sup> *B.* 11. 569. — <sup>3</sup> *Ann.* 259. 254. — <sup>4</sup> *Z. Ch.* 1866. 705.



27 Jahre später untersuchten TÖHL und EBERHARD<sup>1</sup> wiederum seine Wirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausführlich. Auch sie erhielten sehr schlechte Ausbeuten an gechlorten Kohlenwasserstoffen. Als sie es Piperidin<sup>2</sup> wirken ließen, bekamen sie nach der Gleichung



4 Piperidid nebst salzsaurem Piperidin.

REINHOLD<sup>3</sup> löste Resorcin in dem dreifachen Gewicht Äther und ließ langsam Sulfurylchlorid zutropfen. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches kam er zum Monochlorresorcin in einer Menge, die etwa des angewandten Resorcins gleich war.



Ausführlich hat dann PERATONER<sup>4</sup> die chlorierende Wirkung des Sulfurylchlorids auf Phenole untersucht. Beim Phenol, Resorcin, Phloroglucin zeigte sich, daß nicht mehr Chloratome in den Kern treten, als freie Hydroxyle vorhanden sind, und daß diese sich in die Parastellung begeben. Die Chlorierung erfolgt mit und ohne Lösungsmittel ziemlich leicht und glatt, ist um so energischer, je größer die Anzahl der Hydroxylgruppen ist. Daraus konnten auf diesem Wege weder die Acetylerster noch die Benzoylerster von Phenole chloriert werden. Hydrochinon reagiert diesen Mitteilungen entsprechend wegen der besetzten Parastelle nicht direkt mit Sulfurylchlorid. Es zeigte sich später, daß sich, wenn man es in Äther<sup>5</sup> löst, ein Dichlorhydrochinon bildet.

WENGHÖFFER<sup>6</sup> ließ zu einer abgewogenen Menge von Sulfurylchlorid ein äquivalente Quantum Anilin zufließen, das zur Mäßigung der Einwirkung mit dem sechsfachen Gewichte Äther verdünnt war. Das Reaktionsprodukt erstarrte, und es zeigte sich nach schwieriger Reinigung durch Umkristallisieren, daß sich Trichloranilin nach der Gleichung



bildet hatte. Ausbeute nur 15% der Theorie.

### Sulfuryloxychlorid.

HEUMANN und KÖCHLIN<sup>7</sup> geben an, daß man mit dem Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  die Umwandlung von Sulfosäuren in Sulfochloride ganz gut bewerkstelligen könne. Dagegen soll es wenig für die Herstellung eigentlicher Sulfochloride geeignet sein. HEUMANN und KÖCHLIN arbeiteten folgendermaßen. Sie mischten z. B. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Mol.) mit 135 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.)  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  und trugen das Gemisch in Wasser, worauf sich 36,5 g Toluolsulfochlorid abschieden, sie blieben also weit unter der theoretischen Ausbeute zurück.

<sup>1</sup> B. 26. 2940. — <sup>2</sup> B. 27. 2012. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 17. 322.

<sup>4</sup> B. 27. R. 398. — <sup>5</sup> B. 28. R. 72. — <sup>6</sup> J. pr. Ch. 2. 16. 449.

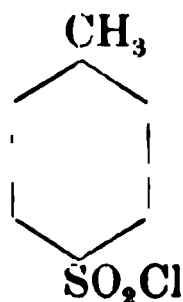
<sup>7</sup> B. 15. 1166.



Die Verwertung, die hernach das Toluolsulfochlorid in der Technik gefunden hat, hat dann ausführliche Untersuchungen zu dessen in lohnender Darstellung zur Folge gehabt, die ergaben, daß die H<sub>2</sub>KÖCHLINSche Methode<sup>1</sup> in etwas abgeänderter Form die beste hier weil sie sich quantitativ ausgestalten läßt.

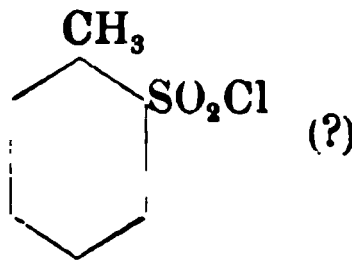
Zu Sulfochloriden des Toluols und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe können im allgemeinen 2 Methoden, eine direkte und eine indirekte, angewandt werden. Entweder sulfiert man das Toluol u. s. w. und verwandelt die erhaltenen Sulfosäuren in Chloride, oder man bedient sich des Chlorids der Schwefelsäure um direkt vom Kohlenwasserstoff aus zu den Toluolsulfochloriden zu gelangen. Die indirekte Methode ist umständlich, und die direkte übertrifft sie in weitem Ansehen an Brauchbarkeit, wenn sie in folgender Art zur Anwendung kommt.

Man läßt zu 400 kg auf 0° abgekühltes Sulfuryloxychlorid ununterbrochenem Rühren langsam 100 kg Toluol fließen, wobei zu beachten ist, daß die Temperatur 45° nicht übersteigt. Nachdem alles Toluol eingetragen ist, wird das Gemisch noch während 12 Stunden unter Innehaltung der angegebenen Temperatur beständig gerührt. Alsdann gießt man das Reaktionsprodukt in Eis, wobei die Sulfochloride des Toluols sich flüssig abscheiden, die man durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. In dieser Art gewonnene Gemische von isomeren Chloriden stellt die theoretisch mögliche Menge dar, bezeugt also den quantitativen Verlauf der Reaktion. Nach 12 stündiger Abkühlung auf -20° entfernt man alsdann das schwerstflüchtige Parachlorid



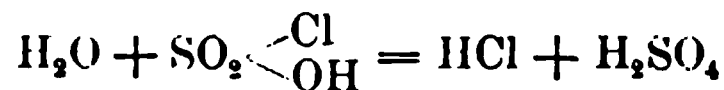
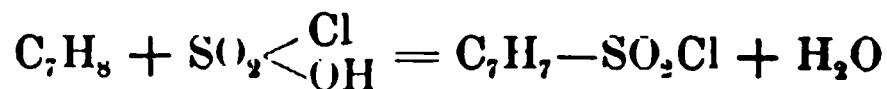
aus dem flüssigen Chlorid durch Absaugen des letzteren.

Das auf diese Weise erhaltene flüssige Chlorid, welches wahrscheinlich die Orthoverbindung ist,



beläuft sich auf 60% der theoretisch möglichen Menge an Chlorid. Die Ausbeute, die früher<sup>2</sup> nie erreicht wurde.

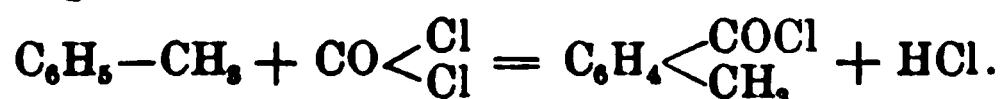
Die ausgezeichnete Ausbeute wird hier dadurch erzielt, daß das Toluol in einen großen Überschuss von Sulfuryloxychlorid, dessen untere Grenze vierfache Gewichtsmenge ist, einfließen gelassen wird. Dadurch und durch die niedrige Reaktionstemperatur wird vermieden, daß die bei der Bildung des Sulfochlorids nach folgenden Gleichungen:



<sup>1</sup> D. R.-P. 98030. — <sup>2</sup> B. 12. 1848.

lebende Schwefelsäure in statu nascendi sulfierend auf das Toluol ein. Die kleine Menge bei dem Prozeß gebildeter Schwefelsäure findet nämlich immer einer so großen Menge von Sulfuryloxychlorid gegenüber, daß sie praktisch verschwindet. Hier ist somit der große Überschuss Sulfuryloxychlorid zugleich Verdünnungsmittel für dasselbe (siehe Seite 141).

Mit Hilfe des Sulfuryloxychlorids kann man also von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus ohne alle Zwischenstufen zu Säurechloriden gelangen und zwar in quantitativer Ausbeute. Es ist da so undenkbar, daß sich eine Arbeitsmethode finden ließe, mit deren Hilfe man mittels Phosgen von diesen Kohlenwasserstoffen aus direkt zu Säurechloriden im Sinne folgender Gleichung gelangt



Auf Seite 362 erfuhren wir, daß das Phosgen bereits in einem anderen Kapitel eine entsprechende Verwendung findet, nämlich zur direkten Verführung tertiärer Basen in Säurechloride. Somit sind Anknüpfungspunkte vorhanden. Auf die Bedeutung, welche die Durchführung dieser Reaktion für den Weiterausbau der aromatischen Chemie haben würde, näher einzugehen, ist wohl überflüssig. Siehe auch Seite 225, sowie die Mitteilungen im Kapitel „Kondensation“ über die Darstellung von Pentamethylbenzoesäure.

### Thionylchlorid.

Das Thionylchlorid, dessen beste Darstellung MICHAELIS<sup>1</sup> beschrieben ist, ist ebenfalls von HEUMANN und KÖCHLIN<sup>2</sup> auf sein Verhalten zu einigen aromatischen Säuren geprüft worden. 10 g Buttersäure reagierten mit überflüssigem Thionylchlorid sofort und gaben 6 g Butyrylchlorid; 10 g Benzoesäure wurden damit am Rückflusskühler gekocht und lieferten 10 g Benzoylchlorid. Ausbeute also sehr gut.

Aber Thionylchlorid kann wie Schwefelchlorür (siehe Seite 381) den Eintritt von Schwefel in die Verbindungen veranlassen, was also auch hier zu bedenken ist. Löst man nämlich Anilin oder p-Toluidin in Benzol, fügt man ein gleiches Gewicht  $\text{SOCl}_2$  hinzu, und erhitzt eine Stunde am Rückflusskühler, so bildet sich nach der Gleichung



anilinthionylamin, wie ebenfalls MICHAELIS<sup>3</sup> gefunden hat.

Bevor wir diesen Abschnitt über das Chlorieren schließen, wollen wir noch bemerken, daß sich Zinntetrachlorid in Terpentinöl und in Schwefelkohlenstoff löst. Wenn es bisher auch keine Verwendung als chlorierendes Mittel gefunden hat, so mag es gerade in derartigen Lösungen trotzdem sehr nützlich sein.

<sup>1</sup> Ann. 274. 185 und B. 28. 594. — <sup>2</sup> B. 16. 1627.

<sup>3</sup> D. R.-P. 59062.

## Einführung von Chlor an die Stelle von Brom und Jod.

Das Chlor ist im stande, direkt die Stelle von Brom und Jod in diesen Verbindungen einzunehmen, indem es die anderen Halogene an die Stelle verdrängt.

So kam RICHTER<sup>1</sup> zur  $\beta$ -Chlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  durch Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure  $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  mit Chlorwasser.

WERTZ<sup>2</sup> gelangte zum Tetrachlortiophen auf dem Wege, daß er Dibromtiophen einen starken Chlorstrom bis zur vollständigen Austreibung des Broms leitete, wobei mit Eiswasser gekühlt ward, und hernach das Reaktionsprodukt längere Zeit mit alkoholischem Kali kochte, um Nebenprodukte zu zerstören. Schließlich lieferte die fraktionierte Destillation reine Tetrachlortiophen  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{S}$ .

Nach BILTZ<sup>3</sup> erhält man, wenn man Dijodacetylen oder Tetrajodäthan mit Chlor behandelt, unter Verdrängung des Jods stets sofort Hexachloräthan, ganz gleich, ob man einen Strom trockenen Chlorgases über die Substanzen, oder durch ihre Lösung in Chloroform leitet.

Zumeist wird man sich für solche Zwecke aber besser des Antimonpentachlorids, des Chlorjods, des Quecksilberchlorids und des Silberchlorids bedienen können. Von diesen Mitteln ist nach meinen Erfahrungen das Silberchlorid das geeignetste.

Von HENRY<sup>4</sup> rührt die Verwendung des Antimonpentachlorids. Erwärmt man nämlich nach ihm gechlortes Äthylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  mit Chlor, so erhält man Monobromdichloräthan  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}_2$ , und ebensoviele Dibrommethan dadurch in Dichlormethan über.<sup>5</sup>

Auch folgende merkwürdige Beobachtung LINNEMANNs<sup>6</sup> sei angeführt. Als er Chlorjod aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Scheidetrichter langsam unter Kühlung zur theoretischen Menge Isobutyljodid tropfenweise in das Reaktionsprodukt mit Wasser wusch, trocknete und fraktioniert destillierte, zeigte sich, daß unter Umlagerung tertiäres Isobutylchlorid



entstanden war.

Quecksilberchlorid ist wohl das älteste für diesen Zweck verwendete Mittel. Denn SCHLAGDENHAUFEN<sup>7</sup> teilt bereits mit, daß Jodäthyl bei Erhitzen mit wässriger oder ätherischer Lösung von Quecksilberchlorid im Einschlußrohr bei 100° vollständig in Chloräthyl umgewandelt wird. Nach OPPENHEIM<sup>8</sup> scheint diese Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Jodverbindungen der Alkoholderivate allgemein stattzufinden.

LINNEMANN<sup>9</sup> fand, daß, wenn man 1 Teil Jodbutyl mit 3 Teilen Quecksilberchlorid im Einschlußrohr auf 125° zwei Stunden erhitzt, mit Wasser wäscht, und das durch Chlorcalcium entwässerte Produkt fraktioniert destilliert, man ein Drittel vom Ausgangsmaterial an Chlorbutyl be-

<sup>1</sup> Z. Ch. 1868. 451. — <sup>2</sup> B. 17. 795. — <sup>3</sup> B. 30. 1205. — <sup>4</sup> Cr. 97. 14.

<sup>5</sup> Ann. Ch. Ph. 30. 271. — <sup>6</sup> Ann. 162. 19. — <sup>7</sup> J. B. 1856. 576.

<sup>8</sup> Ann. 141. 207. — <sup>9</sup> Ann. 161. 197.

erhielt beim Behandeln von Dichlorbromaceton  $\text{CHCl}_2\text{—CO—}$  einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid Trichloraceton  $\text{O—CH}_2\text{Cl}$ .

kommt also weiter von bromierten und jodierten Körpern zu gleicher Art, daß man sie in Lösung mit Chlorsilber längere Zeit unter Schütteln behandelt. Unter Bildung von Brom- bzw. Jodsilber Chlor an die Stelle dieser Halogene. Digeriert man z. B. nach ECKHARDT<sup>2</sup> die heiße wässrige Lösung von Oxychinaldinjod mit der nötigen Menge frisch gefällten Chlorsilbers und engt die jodfreie Flüssigkeit etwas ein, so erhält man gut ausgebildete von Oxychinaldinchlormethylat.

le für derartige Zwecke ist das Chlorsilber besonders geeignet. Sehr Bindungen addieren doch mit besonderer Leichtigkeit Jodmethyl, alsdann im Additionsprodukt das Jod durch Chlor ersetzen, was züglich krystallisierenden Körpern führt, so erreicht man das durch mit Chlorsilber mit allergrößter Leichtigkeit. In manchen Fällen die Lösung von Chlorsilber in konzentrierter Salzsäure recht verein.

orangehenden finden wir nähere Angaben über:

d S. 333. 347.	Chlorbenzaldehyd S. 348.	Chlorphthalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NCl}$
. 377. 381.	359.	S. 341.
t S. 334. 376.	Chlorbenzoesäure S. 335.	Chlorphthalsäure S. 341.
	379.	Chlorpropionsäure S. 380.
rhhydrin S. 381.	Chlorbenzol S. 334. 358.	386.
rid S. 341. 357.	359. 361. 382.	Chlorresorcin S. 383.
	Chlorbenzotrichlorid S. 373.	Chlorteträthyldiamidotri-
lorid S. 375.	Chlorbenzylidenchlorid (aus	phenylmethan S. 361.
säure-	der Sulfosäure) S. 373.	Chlortoluidin S. 338.
rid S. 363.	Chlorbromtoluol S. 346.	Chlortoluol S. 339. 348.
t S. 378.	Chlorbutyl S. 387.	361. 372.
sulfosäurechlorid	Chloressigsäure S. 347. 379.	Chlortolyliisochinolin S. 364.
	Chlorhydrin des Glycerins	Chlorvaleriansäure S. 356.
	S. 380.	Cinchotinchlorid S. 367.
id S. 347. 362.	Chlorisatin S. 367.	Cumalinsäurechlorid
oesäurechlorid	Chlorkohlenoxyd S. 334.	S. 368.
	Chlorkresol S. 330.	
rid S. 333. 358.	Chlormekonsäurechlorid	
äthylsäurechlorid	S. 369.	Dichloracetanilid S. 353.
	Chlormilchsäure S. 379.	Dichloräthylamin $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$
karbonsäure-	Chlornaphtalin S. 361.	$\text{NCl}_2$ S. 353.
l S. 369.	Chlornaphtalinsulfosäure	Dichloramidoessigester
rid S. 347.	S. 355.	S. 375.
	Chlornitrobenzol S. 345. 361.	Dichloranthrachryson-
d S. 365.	Chlornitromethan S. 341.	disulfosäure S. 334.
imid S. 349. 353.	Chlornitrophenol S. 336.	Dichlorazobenzol S. 349.
luid S. 353.	Chlornitrotoluol S. 347.	Dichlorbenzaldehyd S. 351.
sigester S. 382.	Chloroform S. 352.	Dichlorbenzidin S. 354.
chlorid S. 341.	Chloroxybenzoesäure S. 336.	Dichlorbenzil S. 347.
en S. 334.	346. 381.	Dichlorbenzoesäure S. 350.
S. 335.	Chlorphenetol S. 376.	354.
d S. 376.	Chlorphenol S. 333. 355.	Dichlorbenzol S. 349.
dechlorid S. 348.	382.	Dichlorbromäthan S. 386.

- Dichlordioxymethylcumarinsäureanhydrid* S. 338.  
*Dichlorhydrochinon* S. 383.  
*Dichlorisochinolin* S. 363.  
*Dichlorisopropylalkohol* S. 380.  
*Dichlorkresol* S. 330.  
*Dichlormethan* S. 386.  
*Dichlormethylamin*  $\text{CH}_3\text{NCl}_2$  S. 353.  
*Dichlornaphtochlorochinon* S. 335.  
*Dichlornaphtol* (aus der Sulfosäure) S. 372.  
*Dichlornaphtylamin* S. 339.  
*Dichlornitranilin* S. 340.  
*Dichloroxybenzoesäure* S. 336.  
*Dichlorpropionsäure* S. 379.  
*Dichlorpyridin* (aus der Sulfosäure) S. 373.  
*Dichlorosalicylsäurechlorid* S. 370.  
*Dichlorxeronsäureanhydrid* S. 343.  
*Dichlorximtsäure* S. 342. 343.  
*Dijodsalicylsäurechlorid* S. 370.  
*Dimethoxybenzylchlorid* S. 366.  
*Dimethylamidobenzoylchlorid* S. 362.  
*Diphenyldisulfosäurechlorid* S. 372.  
*Essigsäures Chlor* S. 357.  
*Fenchylchlorid* S. 368.  
*Hemipinsäureanhydrid* S. 369.  
*Hexachloräthan* S. 386.  
*Hexachlorbenzol* S. 338. 340. 343.  
*Hexachlorphenol* S. 350.  
*Hexachlorxylol*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CCl}_3)_2$  S. 365.  
*Isatinchlorid* S. 367.  
*Isobutylchlorid* S. 386.  
*Lävulinsäurechlorid* S. 349.  
*Laurylchlorid* S. 374.  
*Limonenchlorhydrat* S. 380.  
*Menthylchlorid* S. 367.  
*Methylchlorid* S. 376.  
*Myristylchlorid* S. 374.  
*Naphtalinchlorhydrin* S. 356.  
*Naphtalindichlorhydrin* S. 356.  
*Naphtalinsulfosäurechlorid* S. 371.  
*Naphtalintetrachlorid* S. 336.  
*Nitrobenzoylchlorid* S. 345.  
*Nitrobenzylchlorid* S. 367.  
*Nitrobenzylidenchlorid* S. 333.  
*Nitrophenylchlormilchsäure* S. 349.  
*Nitroximtsäurechlorid* S. 368.  
*Oxalylchlorid* S. 366.  
*Oxychinaldinchlormethylat* S. 387.  
*Pentachloraceton* S. 332.  
*Pentachlorbenzalchlorid* S. 351.  
*Pentachlorphenol* S. 350.  
*Perchlorbenzol* S. 346. 351.  
*Perchlordiphenyl* S. 351.  
*Perchlormethan* S. 351.  
*Phenyldichloracetonitril* S. 375.  
*Phenyldichloräthan* S. 378.  
*Phenyldichloressigester* S. 376.  
*Phenylessigsäurechlorid* S. 374.  
*Phenylthionylamin*  
*Succinylchlorid* S.  
*Sulfobenzoesäurechlorid* S. 371.  
*Terpenchlorhydrat*  
*Tetrachloranthracen* S. 350.  
*Tetrachlorbenzol* S.  
*Tetrachlorbetorcinol*  
*Tetrachlorkohlenstoff* 344.  
*Tetrachlornitrobenzol*  
*Tetrachlorphenanthren* S. 350.  
*Tetrachlorphthal säure* 345.  
*Tetrachlorpyrrol* S.  
*Tetrachlorpyrrolkohlensäure* S. 338.  
*Tetrachlortetraketolmethylen* S. 341.  
*Tetrachlorthiophen*  
*Tetrachlorxylol* S. 3  
*Thiophendisulfosäurechlorid* S. 372.  
*Thiophosgen* S. 335  
*Thiosalicylsäurechlorid* S. 372.  
*Toluolazochlorbenzol*  
*Toluolsulfosäurechlorid* S. 372. 383.  
*Trichloraceton* S. 3  
*Trichloracetyltrichloromethylkrotonsäure*  
*Trichloräthan* S. 36  
*Trichloranilin* S. 3  
*Trichlornitranilin*  
*Trichlorphenol* S. 35  
*Trichlorphenomalsäure* S. 352.  
*Trinitrobenzoylchlorid* S. 368.

## Jodieren.

- Allgemeinerhalten des Jods beim Jodieren.  
 Entfernen eines Überschusses von Jod.  
 Die Lösungs- und Oxydationsmittel.  
 Jodieren in Boraxlösung.  
 Jodieren mit Jod in statu nascendi.  
 Jodieren durch Addition.  
 Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern.  
 Weitere Jodierungsmittel.  
 Einführung von Jod an Stelle von Brom und Chlor.  
 Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen.

Jodierungen werden wohl mit Jod in festem Zustande ausgeführt. Doch ist es weit häufiger dazu in gelöster Form, und dann meist in Gegenwart von oxydierenden Mitteln oder von Jodüberträgern.

Als Jodüberträger haben Verwendung gefunden:

Aluminiumjodid, Eisenchlorid, Eisenjodür, Phosphor.

Außerdem jodiert man mit

Jod, Jodphosphonium, Jodsäure, Jodstickstoff, Jodwasserstoffsäure, unterjodiger Säure, sowie durch Austausch von Jod gegen Chlor und Brom.

### Das Allgemeinverhalten des Jods bei Jodierungen.

Vorauszuschicken ist, daß das Jod, obgleich es in seinem Allgemeinverhalten dem Brom und Chlor so ähnlich ist, bei seiner Einwirkung auf die meisten organische Substanzen im Gegensatz zu diesen niemals direkt Substitutionsprodukte erzeugt. Hierauf hat KEKULÉ zuerst<sup>1</sup> ausführlich hingewiesen.

Der Grund ist darin zu suchen, daß die bei der Substitution entstehende Jodwasserstoffsäure infolge ihrer geringen Beständigkeit sofort wieder den Zerfall des Derivates bewirkt, bezw. dessen Entstehung überhaupt verhindert. KEKULÉ wies geradezu nach, daß Jodessigsäure, mit einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, bereits in der Kälte unter Ausscheidung wieder in Essigsäure übergeht



Daraus erklärt sich andererseits, daß Basen sich direkt jodieren lassen, weil sie sich mit der Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente zu einem Salz verbinden können, wodurch sie aus dem Prozesse eliminiert ist. So lieferte man Anilin bei der Jodierung direkt jodwasserstoffsäures Jodanilin



Aus dem gleichen Grunde können auch Salze, weil deren Base sogleich die Jodwasserstoffsäure festzuhalten vermag, direkt jodierbar sein. Aber die Ergebnisse sind bei unlöslichen Salzen ganz ungenügende, während es bei wasserlöslichen Salzen sich anders verhalten kann, wie wir später sehen werden. BIRNBAUM und REINHERZ<sup>2</sup> ließen z. B. Jod auf trockenes benzoesaures und salicylsaures Silber wirken, erhielten dabei wohl Jodbenzoesäure und Dijodsalicylsäure, aber in ganz ungenügender Ausbeute. Auch hatte BIRNBAUM<sup>3</sup> schon früher beobachtet, daß aus trockenem Silberacetat auf diesem Wege überhaupt keine Jodessigsäure erhalten wird. SCHALL<sup>4</sup> suspendierte 20 g völlig trockenes Phenolnatrium in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 45 g trockenes Jod zu. Es hatte sich wohl reichlich Jodphenol gebildet, dessen Trennung aber von den zugleich entstandenen Verbindungen recht umständlich ist.

Zur Eliminierung des Einflusses der Jodwasserstoffsäure in Gegenwart nicht basischer Körper hat man deshalb bisher stets Oxydationsmittel zugegeben, die den Wasserstoff der ersteren sofort oxydieren, so daß sie überhaupt nicht

<sup>1</sup> Ann. 131. 122. — <sup>2</sup> B. 15. 457. — <sup>3</sup> Ann. 152. 116. — <sup>4</sup> B. 16. 1897.

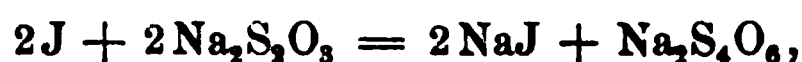
zur Wirkung kommen kann. Neuerdings hat aber CLASSEN<sup>1</sup> empfohlen Lösungen von Borax und ähnlichem, also in Gegenwart von Natrium schwacher Säuren, zu arbeiten (siehe weiterhin), wo sich die Jodwasser- säure sofort des Natriums bemächtigen kann, und diese neue sicher ausführliche Methode ist gewiß sehr der Beachtung wert.

### Entfernen eines Überschusses von Jod.

Zum Entfernen eines Überschusses von zugesetztem Jod kann die Jod so leicht lösende Jodkaliumlösung dienen. Auch kann man ihn in einer durchgeleiteten Dampfstromes abdestillieren oder die Lösung Zugabe von schwefliger Säure



Natriumthiosulfat



oder Alkalien



entfärben, also ihn auf chemischem Wege unschädlich machen. Auch Quecksilber nimmt ihn fort, wenn die Anwendung von Säure oder Alkalien angebracht ist, auch beim Schütteln mit Quecksilber tritt nämlich in der Bildung von Jodquecksilber die Entfärbung von durch Jod gefärbten Lösungen in kürzester Frist ein. PARTHEIL<sup>2</sup> entfärbte eine jodhaltige Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff



und verjagte dessen Überschufs mittels Kohlensäure.

Sollte Jodnatrium, welches sich bei einer Reaktion bildet, störend wirken, indem es Veranlassung zur Bildung einer unerwünschten Doppelverbindung giebt, so wird man so verfahren, wie wir es bei der Darstellung des Natriumjodids  $C_8H_4O_2.NJ$  angegeben finden. Man giebt in solchen Fällen rechtzeitig mit dem Jod so viel Brom oder Chlor zu, daß sich statt Jodnatrium Brom- bzw. Chlornatrium bilden, welche zu solchen Doppelverbindungen nicht neigen werden.

### Die für Jodierungen verwendeten Lösungs- und Oxydationsmittel

Als Lösungsmittel für das Jod bzw. die zu jodierenden Substanzen haben Verwendung gefunden:

Aceton, Äther, Alkalische Flüssigkeiten, Alkohol.

Boraxlösung.

Eisessig.

Jodkaliumlösung.

Petroläther.

Schwefelkohlenstoff.

Wässerige Lösungen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 86069. — <sup>2</sup> B. 24. 636.



Als Oxydationsmittel haben Verwendung gefunden:

Bleioxyd.  
Jodsäure.  
Quecksilberoxyd.  
Salpetersäure.  
Schwefelsäure.

Im folgenden werden wir nun die einzelnen Oxydationsmittel kennen lernen, wobei sich zugleich Gelegenheit zur Besprechung der für das Jod geeigneten Lösungsmitteln ergibt. Daran soll sich dann die Darstellung von neuen Verbindungen in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten, sowie in wässriger Lösung reihen.

### Bleioxyd.

Löst man Orcin in Äther (6 Teile) und fügt Jod (2 Teile) hinzu, schüttelt alles Jod gelöst ist, und trägt dann allmählich fein gepulverte Bleiglätte zu, so erfolgt eine heftige Reaktion, und man erhält nach STENHOUSE<sup>1</sup> monojodorcine  $C_7H_7JO_2$ . Versetzt man die Lösung von 10 Teilen Resorcin mit 24 Teilen Jod in 60 Teilen Äther nach und nach mit 110 Teilen Bleiglätte, so erhält man Monojodresorcin.

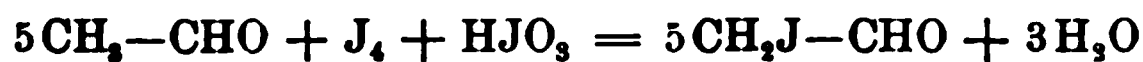
### Jodsäure.

Nachdem KEKULÉ den Unterschied im Verhalten des Jods vom Chlor und Brom gegenüber organischen Körpern erkannt hatte, erhitzte er z. B. 10 g Benzol, 15 g Jod und 10 g Jodsäure im Einschlussrohr auf 200—240° und erhielt nunmehr nach der Gleichung



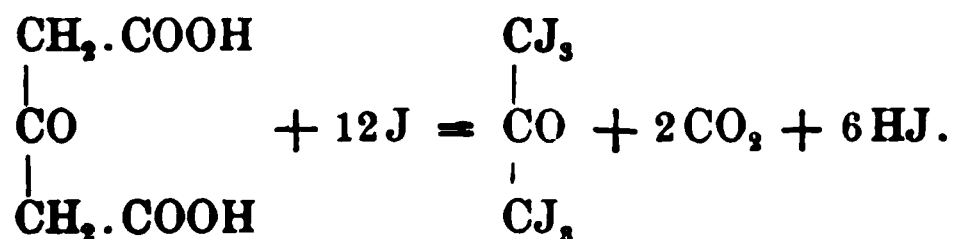
das erwartete Jodbenzol.

Bringt man nach CLERMONT und CHAUTARD<sup>2</sup> 200 g Aceton nebst 10 g Jod und 40 g Jodsäure in einen Kolben und erhitzt nach 8tägigem Erhitzen 2—3 Stunden am Rückflusskühler, so fällt auf Wasserzusatz Jodaceton  $H_5JO$ , eine recht unbeständige Substanz, aus. Auch wollen sie nach dieser Methode<sup>3</sup> zufolge der Gleichung



Acetaldehyd erhalten haben, nachdem das Gemisch acht Tage bis zum Verschwinden des Jods gestanden hatte.

Mit Hilfe von Jod und Jodsäure ist auch LEDERER<sup>4</sup> von der Aceton-dikarbonsäure unter Kohlensäureabspaltung zum Perjodaceton gelangt:



Zu einem Gemenge von 10 Teilen Acetondikarbonsäure, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, und 20 Teilen Jod werden unter stetem Durchrühren

<sup>1</sup> Ann. 171. 310. — <sup>2</sup> Cr. 100. 745. — <sup>3</sup> Cr. 102. 109. — <sup>4</sup> D. R.-P. 95440.

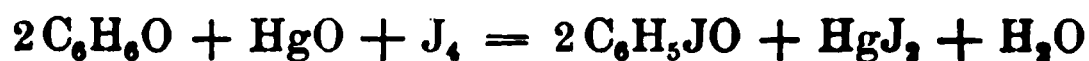
allmählich 8 Teile Jodsäure hinzufügt. Die Einwirkung, welche sich rasch und glatt vollzieht, erfolgt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Um den Verlauf der Reaktion beherrschen zu können, ist es zweckmässig, leicht zu kühlen, da bei gesteigerter Temperatur das gebildete Perjodaceton unter Jodabscheidung sich zersetzt. Der Zusatz von Jodsäure hat stets zu erfolgen, wenn das hellgelbe Reaktionsgemenge sich orange zu färben beginnt. Sobald alles Jod verbraucht ist, ist die Einwirkung beendet. Das entstandene Perjodaceton wird dann sofort von der Lauge getrennt, gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Durch entsprechende Verminderung der Jodmenge kann die Einwirkung von Jod auf die Acetondikarbonsäure so geleitet werden, dass niedrige Jodierungsstufen des Acetons entstehen.

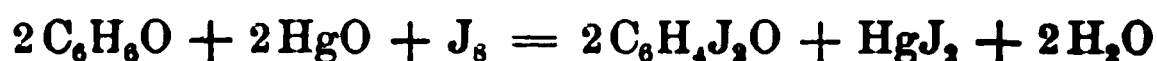
### Quecksilberoxyd.

HLASIWETZ und WESLLSKY<sup>1</sup> empfahlen bald nach KEKULÉ'S Mitteilung an Stelle der Jodsäure die Verwendung eines leicht reduzierbaren Metalloxyds, dessen Jodid unlöslich ist. Als solches sollte sich nach ihnen am besten am einfachsten Wege dargestelltes Quecksilberoxyd eignen, was auch die Zukunft bestätigte, indem dieses das beliebteste Oxydationsmittel geworden ist.

Man trägt z. B. in eine in einem Kolben befindliche alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein; vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, dass sich die braune Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaktion verläuft dabei schnell und unter Erwärmen der Flüssigkeit, welches man durch Abkühlen mässigt. Wenn man die Materialien auch nach der Gleichung



verwendet, bildet sich doch immer etwas Dijodphenol, das man fast ausschliesslich erhält, wenn man die Körper im Verhältnis der Gleichung



aufeinander wirken lässt.

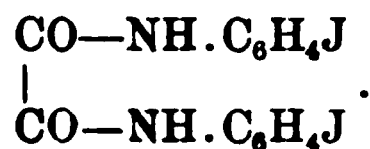
TÖHL<sup>2</sup> gab 25 g Jod, 250 ccm Petroläther, 20 g Durol und 11 g Quecksilberoxyd zusammen. Nach dreiwöchentlichem Stehen wusch er die Lösung mit Natronlauge. Alsdann destillierte er den Petroläther ab, und auf dem Wege der fraktionierten Destillation kam er zum Joddurol (siehe Seite 401).

CLASSEN<sup>3</sup> hält 50 g Carbazol mit 200 g gelbem Quecksilberoxyd und 200 g gepulvertem Jod in 2 Liter Alkohol 3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden. Die siedende Lösung wird heiss filtriert und das Filtrat in 2 Liter Wasser, in dem, um eine Ausscheidung von Quecksilberjodid zu verhindern, 200 g Jodkalium gelöst sind, eingegossen. Das sich sofort abscheidende Dijodkarcbazol  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NJ}_2$  wird abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Jod- oder Quecksilberreaktion mehr zeigt. Es ist rein, aber amorph, lässt sich jedoch aus Alkohol oder Eisessig in Krystallen erhalten.

<sup>1</sup> C. 1870. 63. — <sup>2</sup> B. 25. 1522. — <sup>3</sup> D. R.-P. 81929.

### Salpetersäure.

YER und MIXTER<sup>1</sup> versetzten die Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm dem Eisessig mit 24 g Jod und dann mit 25 g Salpetersäure vom Gew. 1,4, und kamen so zum p-Dijodoxanilid

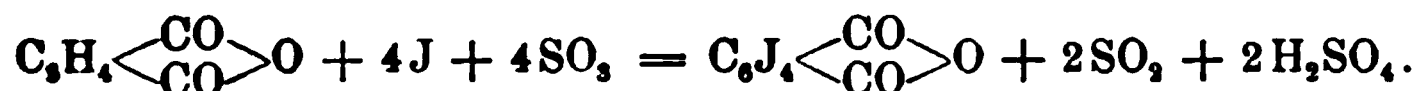


### Schwefelsäure.

Daß auch Schwefelsäure von der Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur iert wird, folgt aus der Gewinnung der Tetrajodphtalsäure durch LTA,<sup>2</sup> der hierzu in folgender Weise verfährt.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure 50 bis 60 % Anhydridgehalt oder der entsprechend größeren Menge schwächeren Säure gelöst, die Lösung auf 90—100° erwärmt, und und nach mit 40 kg Jod versetzt. Das Jod muß vorsichtig eingetragen m, da die Reaktion heftig ist, und das entweichende Schwefeldioxyd es Schäumen der Masse verursacht. Nachdem alles Jod zugesetzt ist, ert man allmählich die Temperatur bis 180° und hält sie so lange bei, lie Gasentwicklung aufgehört hat.

Die Reaktionsgleichung ist folgende



entstandene Tetrajodphtalsäureanhydrid sammelt sich in Form von ernen Krystallen am Boden des Reaktionsgefäßes an. Nach dem Er- m wird die Flüssigkeit abgelassen und der Bodensatz durch Waschen schwefligsäurehaltigem Wasser von anhaftender Schwefelsäure und von m Jod befreit.

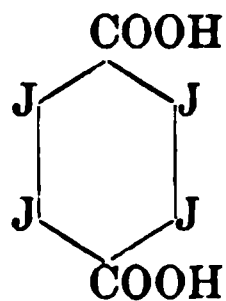
RUPP,<sup>3</sup> der diese Methode im Laboratorium angewandt hat, brachte m 5 g Terephtalsäure in einem geräumigen ERLENMEYERSchen Kolben mit ; rauchender Schwefelsäure in Lösung. Diese rauchende Schwefelsäure t man sich so her, daß man zu 100 Teilen der geschmolzenen Säure 80% Anhydridgehalt, wie sie der Handel liefert, 55 Teile konzentrierte wefelsäure setzt. Stärker rauchende Säure verkohlt die Terephtalsäure reise. Die Lösung der Terephtalsäure wird sodann im Ölbad auf 100° tzt, und portionsweise mit 20 g feingepulvertem Jod versetzt, wobei fort- rend mit einem Glasstabe gerührt werden muß, um ein Festbacken zu dern. Jeder Jodzusatz hat starkes Aufschäumen unter Entwicklung von wefliger Säure zur Folge:



t alles Jod eingetragen, so wird im Verlaufe weiterer 4—5 Stunden die emperatur auf 175° gesteigert, bis schließlich das Entweichen von schweflig-

<sup>1</sup> Am. Ch. 8. 352. — <sup>2</sup> D. R.-P. 50177. — <sup>3</sup> B. 29. 1629.

saurem Gas fast aufhört. Das erkaltete, durch Wasserzusatz abge-  
Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbade erhitzt, und mit ver-  
schwefliger Säure vom Rest Jod frei gewaschen. Die entstandene I-



ist reich an niedriger jodierten Säuren. Die Reinigung erfolgt  
Esterifikation.

RUPP<sup>1</sup> erhielt auf diesem Wege auch das Hexajodbenzol  $C_6J_6$ . Z  
Darstellung löst man 3 g Benzoesäure in 30 g rauchender Schwefel-  
erhitzt auf  $120^\circ$ , und trägt im Laufe einer halben Stunde portionswe-  
Jod ein. Nach 6 stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  gießt man in kaltes



Das Hexajodbenzol befreit man von jodierten Benzoesäuren mittels  
und krystallisiert es um.

Auf die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure sind wohl auch  
früheren Beobachtungen zurückzuführen.

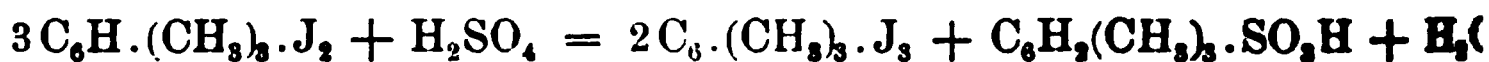
HAMMERICH<sup>2</sup> übergießt Jod-m-xylol mit der dreifachen Menge  
trierter Schwefelsäure und ließt das Gemisch unter öfterem Schütteln 6  
stehen. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure vom Bodensatz g-  
letzterer mit Wasser ausgewaschen, mit unterschwefligsaurem Natrium  
und im Vakuum destilliert, was zur Gewinnung des Dijodxylols führ-

Auch nach NEUMANN<sup>3</sup> ist die Schwefelsäure ein Überträger, da  
ihrer Hilfe gelingt, von manchen monosubstituierten zu disubstituiert-  
derivaten zu kommen. Zu 50 g konzentrierter Schwefelsäure fügte  
Jodbenzol und erwärmte das Gemenge unter öfterem Schütteln 2  
auf  $170^\circ$ . Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wurde mit  
gewaschen, und nach der nötigen Reinigung ergab sein Rückstan  
reines Paradijodbenzol, dessen Entstehung die Gleichung



ausdrückt. Auch vom Jodtoluol und Jodphenol ausgehend wurden  
stitutionsprodukte erhalten.

Nach TÖHL und ECKEL<sup>4</sup> wird Dijodmesitylen selbst bei wochen-  
Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Durch re-  
Schwefelsäure wird es dagegen leicht in Trijodmesitylen und Mesityl-  
säure umgewandelt.



BILTZ<sup>5</sup> teilt mit, daß wenn man 5 g Dijodacetylen in 30 g  
löst, und in die Lösung 50 g Schwefelsäure langsam eintropft, die M-

<sup>1</sup> B. 29. 1631. — <sup>2</sup> B. 23. 1635. — <sup>3</sup> Ann. 241. 37. — <sup>4</sup> B. 26. 1101

<sup>5</sup> B. 30. 1206.

bleibt. Fällt man nach 24 Stunden durch Eingießen in Wasser auskrystallisiert um, so erhält man 4 g Tetrajodäthylen. Also auch in der atischen Reihe ist diese Reaktion und zwar mit fast quantitativer Ausanwendbar.

### Jodieren in neutralen und alkalischen Lösungen.

Gar merkwürdig ist die Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf die trale Lösung der Natriumsalze von Sulfinsäuren. Sie liefert mit ihnen Jodide der betreffenden Sulfosäuren. So erhält man, wie OTTO und GER<sup>1</sup> gefunden haben, entsprechend der Gleichung



Parotoluolsulfosäurejodid, wenn man zu einer nicht zu konzentrierten ung von toluolsulfinsaurem Natrium unter Umrühren eine Lösung von in Weingeist setzt. Sofort wird letztere farblos, und es scheidet sich schön schwefelgelb gefärbter Körper aus, der das gesuchte Jodid ist. i setzt nun weiter so lange Jodlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd lich gefärbt erscheint, und beseitigt den Überschuss des Jods zweckmäfsig h nachträglichen erneuten Zusatz von etwas toluolsulfinsaurem Salz. Dann iert man, und trocknet das Jodid auf verglühtem Porzellan. 10 g Sulfins lieferten 9 g Jodid statt der theoretischen 16 g.

In gleicher Weise erhielten sie Benzolsulfosäurejodid aus benzolsulfinsrem Natrium.

Löst man 8,2 kg Eugenol<sup>2</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$  in 700 Liter Wasser r Zusatz von 2 kg Ätznatron und 2,7 kg Natriumkarbonat, und fügt n 12 bis 13 kg Jod und 18 kg Jodkalium in 60 Liter Wasser gelöst u, so scheidet sich reichlich das jodierte Eugenol ab. Da das Natriumbonat nur den Zweck hat, die entstehende Jodwasserstoffsäure abzustumpfen, kann an seine Stelle auch Natriumacetat treten.

Vorzügliche Ausbeuten an jodierten Phenolen soll man nach dem Verren von MESSINGER und VORTMANN<sup>3</sup> erhalten. Erwärmt man nach ihnen : alkalische Phenollösung auf 50 bis 60° und fügt einen gehörigen Übernls von Jod hinzu (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumtroxyd gelöst), so fällt ein roter Niederschlag, der sich grösstenteils in ilauge löst, worauf durch Fällung mit Säuren Trijodphenol  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3\text{O}$  gemmen wird. Thymol geht hierbei in die Dijodverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}$  über.

Noch weit bessere Resultate erhält man aber einem späteren Patent<sup>4</sup> folge — nämlich krystallisierte Verbindungen an Stelle häufig amorpher örper — bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenole und deren Carbonsäuren, wenn man nicht mit überschüssigem Alkali, sondern mit einer genau bestimmten Menge Ätzkali oder Karbonat in grosser Verdünnung mbeitet. So gestaltet sich die Gewinnung des Trijodkresols z. B. folgender Art: 1,52 kg o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresotinsäure) werden unter Zusatz von

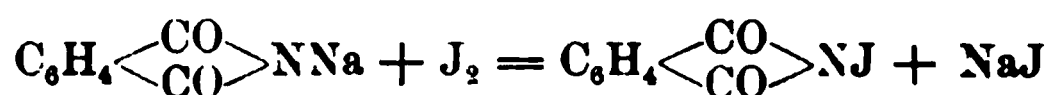
<sup>1</sup> B. 24. 479. — <sup>2</sup> D. R.-P. 70058. — <sup>3</sup> B. 22. 2312. — <sup>4</sup> D. R.-P. 72996.

1,06 kg Natriumkarbonat in 1500 Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5,08 kg Jod und 5,08 Jodkalium in 20 Liter Wasser versetzt. Nach 24 stündigem Stehen ist unter Kohlensäureabspaltung eine neue Verbindung  $C_6HJ_3-CH_3-OH$  abgeschieden und kann abfiltriert werden.

Auch kann man nach dem Verfahren von MESSINGER und VON KRESOL unter bestimmten Bedingungen aus *m*-Kresol direkt rein kernsubstituierte in der Hydroxylgruppe unveränderte Jodderivate erhalten. Man kann auch zum Trijodmetakresol, welches nach den vorher bekannten Verfahren nur aus Kresotinsäure darstellbar sein sollte, wenn man folgendermaßen arbeitet:

Zu der Lösung von 10,8 kg *m*-Kresol<sup>1</sup> in 36 kg Natronlauge von 50° und 500 Liter Wasser läßt man unter Umrühren die Lösung von Jod in 76,2 kg Jodkalium und 200 Liter Wasser zulaufen. Nach einiger Zeit wird der abgeschiedene Niederschlag filtriert, etwas gewaschen und in Alkohol umkrystallisiert. Es ist reines Trijod-*m*-kresol.

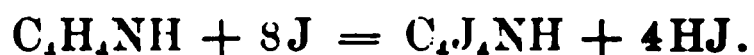
Der Ersatz des am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms im Phtalimid durch Jod über das Phtalimidnatrium gestaltet sich nicht ganz so einfach wie der durch Chlor und Brom, den wir bereits kennen. Auch er erfordert eine möglichst neutralen wässerigen Lösung von Phtalimidnatrium aus. Denn das Phtalimidjod zeigt eine große Neigung<sup>2</sup> sich mit Jodkali zu einer schwarzgefärbten unbeständigen Doppelverbindung umzusetzen, und es muß dafür Sorge getragen werden, daß das bei der Einwirkung auf das Phtalimidnatrium sich nach folgender Gleichung



gebildende Jodalkali entfernt wird. Man erreicht dieses, wie schon erwähnt wurde, indem man die Reaktion in Gegenwart von Chlor oder Brom von folgender Art:

In eine kalt gehaltene Lösung von 100 g Phtalimid in 32 g Äther und 7 Liter Wasser läßt man unter gutem Rühren eine Lösung von Jod und 56 g Brom in 100 g Bromnatrium und  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser einfließen. Das Jodphtalimid scheidet sich als weißer Niederschlag ab, welcher abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Statt Jod und Brom getrennt anzuwenden, kann man auch Chlorjod oder Bromjod mit Phtalimid zur Einwirkung bringen.

Löst man zufolge eines Patentes<sup>3</sup> 1 Teil Pyrrol in 10 Teilen Äther und giebt eine Lösung von 12 Teilen Jod in 240 Teilen Alkohol zu, läßt das Gemisch einen Tag stehen, und setzt alsdann die vierfache Menge Äther zu, so fällt Tetrajodpyrrol krystallisiert aus. Die Gleichung soll sein:



Jedenfalls bildet sich hierbei auch eine Verbindung der freierwerdenden Jodwasserstoffsäure mit Pyrrol, und so wird sich der Verlauf dieser Reaktion wenig glatt gestalten. Wir finden deshalb auch kurze Zeit darauf zur Gewinnung des Tetrajodpyrrols die Umsetzung von Tetrachlor- oder Tetraiodpyrrol mit Jodnatrium (siehe Seite 417) empfohlen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 106504. — <sup>2</sup> D. R.-P. 102068. — <sup>3</sup> D. R.-P. 35130.

### Jodieren in saurer Lösung.

1 findet auch, daß jodierte Körper sich erst auf Säurezusatz zu den sauren Lösungen bilden bzw. aus ihnen ausfallen. So stellt RIEDEL<sup>1</sup> ein Tetrajodderivat des Phenacetins  $C_{20}H_{25}N_2O_4J_4$  folgender Art dar. Er versetzt eine Lösung von 200 g Phenacetin in 2250 g Eisessig mit 450 g Salzsäure 1/10 und 1500 g Wasser, und sodann mit einer Lösung von 340 g Jodkalium und 650 g Wasser. Hierauf scheidet sich der neue Niederschlag infolge der Anwesenheit der Salzsäure, ohne welche er überhaupt nicht entsteht, sogleich in braunroten Krystallen in einer Ausbeute von 580 g ab.

### Jodieren in Gegenwart von Boraxlösung.

LASSEN<sup>2</sup> hat ein Tetrajodderivat des Phenolphthaleins in folgender Art dargestellt, deren Besonderheit vornehmlich darin besteht, daß die Gegenwart freies Alkali vermieden wird.

Er erreicht hat er dieses so, daß nicht in Gegenwart von Kalihydrat, Natriumhydrat oder Ammoniak jodiert wird, sondern daß das in wässerigen Lösungen von borsäure Salzen, worauf wir schon Seite 390 hinwiesen, Bismut-, Phosphaten oder Pyrophosphaten gelöste Phenolphthalein mit freiem Jodkaliumlösung, oder mit Jodkali und jodsäuren Salzen unter Anwendung des Jods freimachenden Mittels, in Berührung gebracht wird.

Für diesen Zweck verwendbare Salze müssen mit dem zu jodierenden Körper somit ein lösliches Alkalisalz bilden. Jedoch findet trotzdem die Jodierung bei dieser Operation nicht in saurer Lösung statt, da die in oben genannten Salzen enthaltenen Säuren, durch die Einwirkung des aus dem Jodkalium entstehenden Jodwasserstoffs in Freiheit gesetzt, eine nachweisbar saure Reaktion in der Flüssigkeit nicht hervorrufen. Besonderen Vorteil bietet hierbei, daß das entstehende Jodderivat weit leichter zu reinigen ist, als bei seiner Fällung in alkalischer Lösung.

LASSEN<sup>2</sup> löst z. B. 20 g Phenolphthalein in 3,5—4 Liter Wasser, in dem 400 g Borax gelöst enthält, in der Wärme, und setzt dazu in der Wärme eine Lösung von 90 g Jod in 100 g Jodkalium und 500 ccm Wasser.

Es tritt bei noch alkalischer Reaktion der Flüssigkeit, welche von dem Borax her an sich alkalisch reagierenden borsäuren oder biborsäuren herrührt, die blaue Lösungsfarbe des Tetrajodphthaleins auf, welche bei dem Zusatz von Jod in Gelb umschlägt, wobei sich gleichzeitig der Jodkalium-Niederschlag abzuscheiden beginnt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit wieder die Jodfarbe behält. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wird im Wasserstrom von etwa anhaftendem Jod befreit, und ist sofort rein.

### Anwendung von Jod in statu nascendi.

Um mit Jod in statu nascendi zu arbeiten, verfährt man etwa so, daß man Jodkalium und jodsäures Kalium in Wasser löst, den zu jodierenden Körper

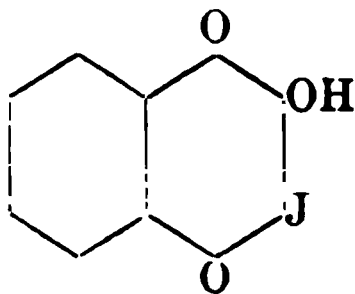
<sup>1</sup> D. R.-P. 58409. — <sup>2</sup> D. R.-P. 86069 und B. 28. 1605.



Körper zugiebt, und nunmehr ansäuert, oder daß man das Jod in Kaliumlösung mittels Chlorkalk frei macht.

Wir erfuhren im vorangehenden, daß KEKULÉ Jodbenzol durch die Wirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol im Einschlußrohr herstellte. Die Gewinnung jodierter Phenole verfuhr er hernach in folgender bequemeren Weise, daß er Jod und Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge löste und jodierenden Körper z. B. Phenol zugab, worauf er unter stetigem Umrühren die nötige Menge Salzsäure zufügte. Durch Vermehrung der molaren Mengen von Jod und Jodsäure kann man dabei zu höher jodierten Körpern gelangen.

KEHRMANN und MASCIONI<sup>1</sup> versetzten eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxynaphtochinon in Eisessig mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wässrigen Lösung von Jodnatrium und Natriumjodat. Das anfangs ausgeschiedene Jodoxyoxynaphtochinon verschwindet fast momentan, und das Jodoxyoxynaphtochinon



scheidet sich als braungelbes sandiges Pulver aus. Der Rest fällt auf Versetzen mit Wasser.

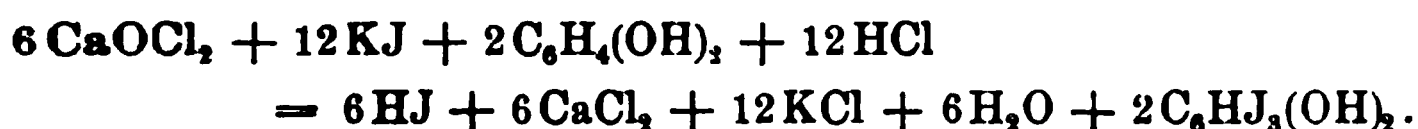
Wir lernten Seite 396 ein Verfahren zur Gewinnung von Trijod-m-Kresol kennen, welches auf der Einwirkung einer Jodjodkaliumlösung auf in Natronlauge gelöstem Kresol beruht.

An Stelle des Jodjodkaliums<sup>2</sup> können nun auch Jodverbindungen in Gegenwart solcher Substanzen verwendet werden, die geeignet sind, die Jodsubstanzen in Freiheit zu setzen, was z. B. folgender Art zu erreichen ist. In 1 Liter Natronlauge von 40° B, die mit etwa 500—600 Liter Wasser verdünnt ist, trägt man 76,2 kg Jod ein und fügt hierauf zur Reaktionsmasse unter Umrühren die 10,8 kg m-Kresol und 132 kg Natronlauge von 40° B. Man rührt nun weiter so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis die anfangs verschwindende Gelbfärbung der Lösung bestehen bleibt. Nach einigem Rühren wird die Lösung gewaschen u. s. w. Auch hier wird so reines Trijod-m-Kresol erhalten. Man hat also zur Herstellung der Verbindung auf 1 Mol. Kresol 3 Mol. Jod in Natronlauge sowie 6 Atome Jod zu verwenden.

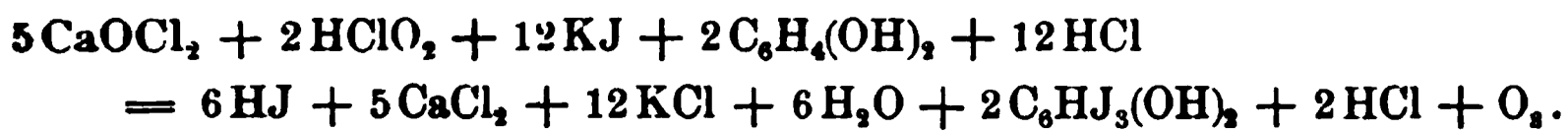
Während in diesem Verfahren das in der Natronlauge gelöste Kresol durch Säure in Freiheit gesetzt wird, kann man es aus einer Jodjodkaliumlösung auch mittels Chlorkalklösung freimachen. So löst DEGENER<sup>3</sup> Kresol unter Zusatz von etwas überschüssigem Alkali in ziemlich viel Wasser und dann Jodkalium im Überschuß zu, d. h. mehr, als die nunmehr hinzugegebene Chlorkalklösung zersetzen würde. Durch Zusatz der letzteren färbt

<sup>1</sup> B. 28. 346. — <sup>2</sup> D. R.-P. 106504. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 20. 326.

igkeit unter Ausscheidung von Kalkhydrat bei Mangel an freiem Alkali bis braun. Sobald aller Chlorkalk eingetragen ist, fügt man vorsichtig unter Rühren Salzsäure hinzu, bis der ausgeschiedene Kalk wieder gelöst ist. Hat man hierbei durch richtige Abmessung des Alkalizusatzes gehörige Verdünnung möglichst alle Erwärmung vermieden, so erhält man eine weiße flockige Fällung von reinem Trijodresorcin  $C_6HJ_3(OH)_2$ . Der Prozess der Jodübertragung scheint nach DEGENER nach folgender Gleichung vor sich zu gehen, in welche das von vornherein zur Abstumpfung der Jodwasserstoffsäure zugesetzte Alkali nicht mit aufgenommen ist



würde nach ihm so bei Anwendung neutralen Chlorkalks erfolgen. Da die Lösung desselben sich aber bekanntlich nach einiger Zeit unter Bildung von Sauerstoff und chloriger Säure partiell zersetzt, so wird bei Anwendung von Chlorkalklösung ein schmutzig-rotes, schwer zu reinigendes Trijodresorcin erhalten. Die Gleichung könnte in solchem Falle etwa diese Form annehmen:



Der dabei entstehende Sauerstoff wirkt vermutlich in statu nascendi oxidierend auf das Resorcin, und dem Oxydationsprodukt lagert sich das gleichzeitig freigewordene Jod an.

Aus diesen theoretischen Betrachtungen ergibt sich also, daß man wohl am besten aus im Dunkeln aufbewahrt gewesenem trockenem Chlorkalk hergestellte frische Lösungen benutzen muß, um hier Nebenreaktionen zu vermeiden.

CLAUS<sup>1</sup> erhitzt 40 g o-Oxychinolinsulfosäure, welche 1 Mol. Krystallwasser enthält, und 12 g Kaliumkarbonat in einem geräumigen Kolben mit 200–400 ccm Wasser. Zu der erhaltenen gelben Lösung werden 27,5 g Kalium in konzentrierter wässriger Lösung gegeben und nun in 4 bis 5 Portionen 46,8 g eines 25% aktives Chlor enthaltenden Chlorkalks unter Rühren und ununterbrochenem Kochen der über freier Flamme siedenden Lösung eingetragen. Nachdem das Kochen sodann noch 15–20 Minuten fortgesetzt ist, bringt man den Brei in eine in einer Kältemischung stehende Schale. Hier wird nun die eigentliche Jodierung bei guter Weiterkühlung durch tüchtigem Rühren durch Zulaufenlassen von zuerst 100 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,025 und hernach noch 45 ccm rauchender Salzsäure ausgeführt. Die angewandte Menge Säure genügt zur Bindung des Kalis und Chlorkalks des Breies mit Ausnahme derjenigen Menge, die der in Reaktion gebrachten Sulfonsäuremenge entspricht, aus deren jodiertem Salz der Brei hauptsächlich besteht. Durch Filtration vom flüssigen befreit, zersetzt man ihn durch Salzsäure, worauf die Metajodoxychinolinsulfosäure in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Bekanntlich liefern sehr viele namentlich wasserlösliche Körper der aliphatischen Reihe Jodoform, wenn man zu ihrer Lösung Jodjodkaliumlösung

<sup>1</sup> D. R.-P. 72942.

und hernach Natronlauge setzt. Zur Darstellung von Jodoform löst man am besten<sup>1</sup> 50 Teile Jodkalium, 6 Teile Aceton und 2 Teile Ätznatron in 2 Liter Wasser, und fügt so lange von einer Natriumhypochloritlösung hinzu, als noch eine Vermehrung des Niederschlages wahrnehmbar ist. Die Menge der Alkalisalze in der Lösung beeinträchtigt die Bildung des Jodoforms in keiner Weise.

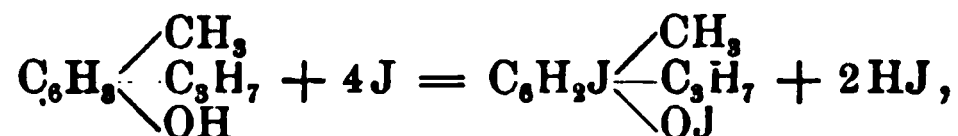
Nach ROBINEAU und ROLLIN<sup>2</sup> soll alkalische Natriumhypochloritlösung aus Jodoform Tetrajodkohlenstoff bilden, wenn ihr Jodkalium zugesetzt wird; die Ausbeute läßt aber alles zu wünschen übrig.

Wir erfuhren Seite 396, wie nach dem Verfahren von VORTMANN und MESSINGER nebst seinen Verbesserungen jodierte Phenole erhalten werden können.

Sehr merkwürdig ist, daß eine geringe Abänderung dieses Verfahrens dahin führt, daß die Jodierung nicht nur im Kern statthat, sondern sich auch auf den Hydroxylwasserstoff des betreffenden Phenols erstreckt.

Diese Abänderung besteht darin, daß man das Jod in statu nascendi zur Wirkung bringt.

Man erhält z. B. Jodthymoljodid<sup>3</sup>

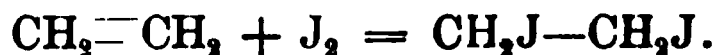


indem man zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien eine alkoholische Lösung des Phenols bei 10—30° fließen läßt, und zu dieser allmählich Jod frei machende Mittel wie Chlor, Chlorkalk, Natriumhypochlorit setzt. In derselben Weise lassen sich auch Jodsalicylsäurejodid<sup>4</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$  und ähnliche Verbindungen gewinnen.

### Jodierung mittels Addition von Jod an ungesättigte Verbindungen

Von der Addition des Jods an ungesättigte Verbindungen werden die allgemeinen Regeln gelten, die wir Seite 297 bereits über derartige Additionen mitgeteilt haben.

Die älteste Beobachtung auf diesem Gebiete rührt wohl von FARADAY her, der zuerst Äthylenjodid durch Stehen von Äthylen mit Jod im Sonnenlicht erhielt:



An dreifache Bindungen gelingt es nur 2 Atome Jod direkt zubringen.

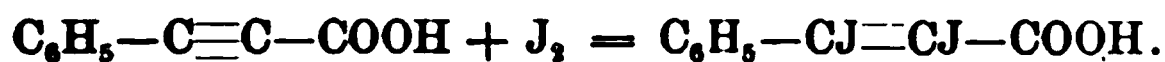
Erhitzt man z. B. Propargylsäure<sup>5</sup>  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$  mit der molaren Menge Jod selbst in Chloroformlösung 6 Stunden auf 100°, so bekommt man doch nur Dijodakrylsäure  $\text{CHJ}=\text{CJ}-\text{COOH}$ .

<sup>1</sup> B. Par. 51. 4. — <sup>2</sup> B. 27. R. 397.

<sup>3</sup> D. R.-P. 49739. — <sup>4</sup> D. R.-P. 52833.

<sup>5</sup> Poggend. Ann. 5. 325. — <sup>6</sup> B. 24. 4120.

Die Addition gleicher Moleküle Phenylpropionsäure und Jod verläuft Anwendung besonderer Hilfsmittel sehr langsam



Man kann nämlich beide selbst unter Zuhilfenahme von Sonnenlicht einen Tag in Schwefelkohlenstofflösung stehen, so ist die Vereinigung noch keine vollständige. Die in der Zeit entstandene Dijodzimtsäure<sup>1</sup> scheidet sich in Krystallen am Boden ab. Später<sup>2</sup> fanden dann LIEBERMANN und SACHSE,<sup>3</sup> wasserfreies Eisenjodür diese Addition außerordentlich begünstigt. Dieses unterscheidet sich von mehreren versuchsweise benutzten Substanzen als das vorzuziehendste, obgleich es seinerseits in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist.

Etwa 10% desselben vom Gewichte der verwendeten Phenylpropionsäure zugeben, der kalten Schwefelkohlenstofflösung zugefügt, genügt, um von 1 g Phenylpropionsäure ausgehend in 24 Stunden 3,5 g Dijodzimtsäure zu erhalten, während nach 10 Tagen die Umsetzung so gut wie quantitativ war.

Mit Hilfe dieses Jodüberträgers ist es ihnen gelungen, auch an die Stearolsäure und Behenolsäure, welche dreifach gebundenen Kohlenstoff enthalten, zu addieren. Dabei nehmen die Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform öfter eine braune statt der roten Farbe, die man sonst an ihnen wahrnimmt, an.

Aber selbst in Gegenwart dieses Verstärkungsmittels widerstanden die Stearolsäure, Erukasäure, Piperinsäure u. s. w., alles Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff, der Addition. Sie gelang jedoch leicht und schnell, z. B. unter Verzicht auf jedes Lösungsmittel Behenolsäure mit molekularen Mengen und etwas Eisenjodür  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf 100° erhitzt wurde. Phenylpropionsäure erforderte nach diesem Verfahren behandelt eine Temperatur von 140—145°.

Joddurol, dessen zeitraubende Darstellung auf nassem Wege schon in 392 erwähnt ist, erhält man ebenfalls in kürzester Frist, wenn man Jod mit Jod unter allmählichem Eintragen von Quecksilberoxyd, bis das Jod verbraucht ist, zusammenschmilzt.<sup>3</sup>

FISCHER erwärmte Tolan,<sup>4</sup> welches in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung von Jod nicht angegriffen wird, mit trockenem Jod bis zum Schmelzpunkt desselben. Es findet lebhaftere Wechselwirkung statt, und die Schmelze erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Aus ihr zieht kaltes Chloroform unverändertes Tolan und Jod aus, während der Rückstand sich nach dem Umkrystallisieren als Tolanjodid  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{J}_2$  erweist.

Ein Zusatz von Eisenjodür oder Quecksilberoxyd würde also den neueren Verfahren zufolge derartige Einwirkungen gewiß sehr begünstigen.

Sehr genau hat BILTZ<sup>5</sup> die Verhältnisse der Darstellung des Dijodäthylens und Tetrajodäthylens nebst denen des Dijodäthylens untersucht, und diese ebenfalls schwer erhältlichen Körper in beliebigen Mengen leicht zugänglich gemacht, wobei er das inzwischen Handelsware gewordene Calciumkarbid in ausgezeichnete Weise als Ausgangsmaterial benutzte. Sehen wir uns die Entwicklungsgeschichte der Darstellung dieser Körper näher an, sie wird in vieler Beziehung Anregung geben können.

<sup>1</sup> B. 24. 2588. — <sup>2</sup> B. 24. 4113. — <sup>3</sup> B. 25. 1523.

<sup>4</sup> Ann. 211. 233. — <sup>5</sup> B. 24. 1201.

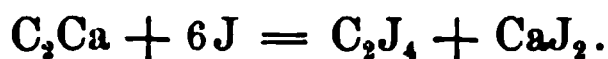
Dijodacetylen hat zuerst BEREND<sup>1</sup> unter Händen gehabt. Er erhielt durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylen Silber, sah es für ein Dijodadditionsprodukt des Acetylens an. Daß die Substanz wasserstofffrei ist, erkannte v. BAEYER<sup>2</sup> und erklärte sie für das Dijodacetylen. Das von BEREND dargestellte Präparat schmolz bei 74°, war gelblich und zeichnete sich durch seinen außerordentlich widerlichen Geruch aus. BILTZ fand dann, daß ein so gewonnenes Präparat durchaus nicht einheitlich ist, sondern wechselnde Mengen — bis zu 30% — von Tetrajodäthylen enthält.

Tetrajodäthylen erhielten zuerst HOMOLKA und STOLZ<sup>3</sup> in geringer Ausbeute bei der Einwirkung von wässriger Jod-Jodkaliumlösung auf Acetylenkupfer als gelbe, geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 165°; fern wannen sie es bei dem Versuch, Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums darzustellen. Auch dies Präparat ist nicht rein gewesen, da der reine Körper um 22° höher schmilzt. Rein wurde Tetrajodäthylen zuerst von MAQUENNE und TAINÉ<sup>4</sup> durch Addition von Jod an das BERENDSche Dijodacetylen in Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen erhielt MAQUENNE als er zu einem Gemisch von Bariumkarbid, Jod und Benzol Wasser hinzufügte. Die Ausbeute an diesem Gemisch betrug etwa 20%, auf die angewandte Jod berechnet; der Rest des Jods wurde an Barium gebunden.

Durch folgende Modifikation dieses Verfahrens, wobei er das Bariumkarbid durch das jetzt leicht erhältliche Calciumkarbid ersetzte, gelang es BILTZ, die Ausbeute auf etwa 85—90% zu erhöhen.

50 g Jod wurden unter Erwärmen in einer konzentrierten wässrigen Lösung von 25 g Jodkalium größtenteils gelöst; die Lösung wurde in eine dickwandige Becherglase, einem sogen. Filtrierstutzen, auf etwa 0° abgekühlt. Unter andauerndem Umrühren mit einer Turbine wurde nun grobgepulvertes Calciumkarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Als bald machte sich ein heftiger Geruch geltend, außerordentlich stechender Geruch benachbart dem von Jodäthylen — ein Zeichen, daß die Bildung von Dijodacetylen begonnen hatte. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Nach kaum einer Viertelstunde war die Flüssigkeit entfärbt, alle freies Jod mehr vorhanden. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, ist eine reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaktion selbst am Calcium gebunden; größere Mengen sind dadurch verloren gegangen, daß ein Teil des Calciumkarbids mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd und Acetylen umgesetzt, und das Calciumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Calciumjodid und Calciumjodat verbunden hat.

Um das an den Kalk gebundene Jod der Reaktion zugänglich zu machen, wurde eine warme Lösung von 35 g Kaliumjodat in 150 g Wasser zugefügt und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäure hinzugefügt, so daß schwach saure Reaktion eintrat und die Masse sich

<sup>1</sup> Ann. 135. 257. — <sup>2</sup> B. 18. 2275. — <sup>3</sup> B. 18. 2283.

<sup>4</sup> Apothek.-Zeitg. 8. 613. — <sup>5</sup> B. Par. 3. 7. 777; 9. 643.

in Freiheit gesetztes Jod gelbbräunlich färbte. Jetzt wurde wieder Calciumkarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten war, wieder Salzsäure, dann wieder Calciumkarbid und so fort, bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure nur noch eine minimale Gelbfärbung sich zeigte. Die Reaktion ist in vier bis fünf Stunden beendet.

In dieser Weise ist es möglich, fast alles Jod zu der gewünschten Reaktion zu verwenden. Die Masse wird zum Schluss schwach angesäuert, auf einen grossen Saugtrichter scharf abgesogen und zur Entfernung der Wasser mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrierrückstand wird Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Äther ausgezogen; nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine grau-gelbliche Masse. Das Abdestillieren des Äthers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszuführen, weil das Reaktionsprodukt bei stärkerem und zu langem Erwärmen zu momentaner Zersetzung zeigt. Bei Verwendung der angegebenen Mengen erhält man 84 g Ausbeute.

Das so erhaltene Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodacetylen trennt am besten so, dass man 50 g Rohprodukt mit etwa 250 g Wasser aus einem grossen Fraktionierkolben, an den ein langer Kühler nebst Vorlage angesetzt sind, aus einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck destilliert. Bei der Druckverminderung tritt während der Destillation leicht eine explosionsartige Zersetzung des Dijodacetylen unter Verkohlungs- und starker Jodabscheidung ein. Das Dijodid verflüchtigt sich aber unter diesen Bedingungen leicht mit den Wasserdämpfen, während das Tetrajodid vollständig zurückbleibt.

Will man Tetrajodäthylen nach der angegebenen Methode, ohne erst das Acetylen zu isolieren, darstellen, so kocht man das abgesogene Reaktionsprodukt statt mit Äther mit Toluol aus, filtriert und trägt in die siedende Flüssigkeit so lange Jod ein, bis die Flüssigkeit eben einen geringen Überschuss enthält. Das im Rohprodukt enthaltene Dijodacetylen addiert unter diesen Bedingungen momentan ein weiteres Molekül Jod, worauf beim Erhitzen das Tetrajodäthylen auskrystallisiert.

Lässt man Dijodacetylen mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung stehen, so dauert die Addition mehrere Tage.

Zur Darstellung von Dijodäthylen  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  verfährt BILTZ<sup>1</sup> so, dass man einen grossen Erlenmeyerschen Kolben 100 g fein zerriebenes Jod enthält, und dieses mit 200 g absolutem Alkohol übergiesst. Bis über die Oberfläche des Alkohols reicht ein Glasrohr, welches durch einen dichtschliessenden Stopfen geführt ist, der aber erst fest aufgesetzt wird, nachdem das Acetylen alle Luft aus dem Kolben verdrängt hat. In dem Masse, nunmehr das Acetylen absorbiert wird, strömt es aus dem Entwickler aus, und nach 3—4 Tagen hört die Absorption auf. Jetzt giesst man den Kolbeninhalt in Wasser, entfernt den Überschuss des Jodes durch Natronlauge, und erhält nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol etwa 85 g Dijodäthylen.

Auch Einwirkung von Jod auf die Silber- oder Kupferverbindung mancher Körper führt zum Ziele.

<sup>1</sup> B. 30. 1207.

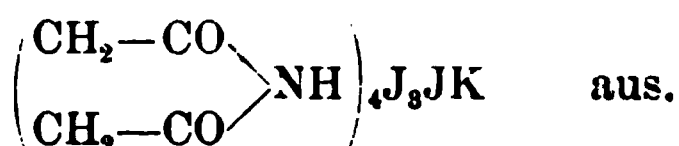


LIEBERMANN<sup>1</sup> schüttelte trockenes Allylsilber mit ätherischer Lösung, solange noch Entfärbung eintrat, setzte dann die gleiche Jod nochmals zu, und ließ das ganze in einer verschlossenen Flasche 8 stehen. Nach Entfernen des noch vorhandenen Jods durch Schütteln ein wenig Kalilauge wurde der Äther abdestilliert, dessen Rückstand: Jodpropylen  $C_3H_3J_3$  (vielleicht auch Trijodpropan  $C_3H_5J_3$ ) erstarrte. COM und KLEEGERG<sup>2</sup> erhielten durch Einwirkung von trockenem Jod gelbes Chloroform auf im gleichen Mittel aufgeschwemmtes Formanilidsilber Jodformanilid  $HCO-JN-C_6H_5$ .

V. BAEYER<sup>3</sup> fügte zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureesters eine Lösung von Jod in Jodkalium, solange die Farbe des Jods schnell verschwand. Der entstandene Niederschlag wurde durch Pressen von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol zumal mit Äther ausgezogen. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten des propargylsäureester  $J-C \equiv C-COO.C_2H_5$ .

Weiter addieren alle Alkaloide direkt Jod (ebenso Chlorjod siehe nächsten Kapitel), wenn man Lösungen der Salze der Alkaloide mit der entsprechenden Menge von Jod in Jodkalium gelöst, versetzt; JÖRGENSEN<sup>4</sup> sogar Tarkoninheptajodid  $C_{12}H_{12}NO_3J_7$ . Auch Tetrammoniumbasen zeigen diese Eigenschaft, wie das Teträthylammoniumtrijodid MARQUARTS<sup>5</sup> und EINHORN<sup>6</sup> fällte das von ihm in Lösung erhaltene Anhydroecgonin als Jodwasserstoff gelöstem Jod geradezu quantitativ als Perjodid.<sup>7</sup>

Auch den Metallverbindungen der Säureamide ist diese Addierbarkeit eigen. So gewannen TAFEL und ENOCH<sup>8</sup> Acetamidquecksilber  $(CH_3CONH)_2HgJ_2$  und ähnliche Verbindungen. Ein Gleiches gilt von Imiden, denn wenn man in eine erwärmte Lösung von 20 Teilen Succin in 100 Teilen Eisessig eine solche von 25 Teilen Jod und 16 Teile Jodkalium in 30 Teilen Wasser einfließen läßt, scheidet sich das Jodder



### Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern (?).

Als Jodüberträger haben folgende Verwendung gefunden:

Aluminiumjodid.  
Eisenchlorid, Eisenjodür.  
Phosphor.

<sup>1</sup> *Ann.* 135. 273. — <sup>2</sup> *Ann. Ch.* 12. 500. — <sup>3</sup> *B.* 18. 2274.

<sup>4</sup> *J. pr. Ch.* 2. 1. 433. — <sup>5</sup> *J. pr. Ch.* 2. 2. 433. — <sup>6</sup> *B.* 20. 1221.

<sup>7</sup> Es mag an dieser Stelle noch mitgeteilt werden, daß Alkaloide auch Vanillinpolysulfid addieren. Versetzt man z. B. nach SCHMIDT (*Ar.* 25. 149 und 2) eine mäßig warme alkoholische Lösung von Berberinchlorhydrat oder -salz mit gelbem Schwefelammonium, so scheiden sich alsbald braune Krystalle eines Berberinchlorhydratpolysulfids  $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$  aus, und Strychnin liefert unter denselben Bedingungen  $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_6$ .

<sup>8</sup> *B.* 23. 1552. — <sup>9</sup> *D. R.-P.* 74017.



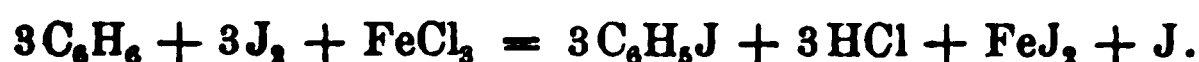
Von ihnen hat nur der Phosphor große Wichtigkeit erlangt. Ihre im Verhältnis zu Brom- und Chlorüberträgern so geringe Zahl zeigt, daß bisher diesem Gebiete wenig erreicht worden ist. Vielleicht steht hier noch der Erfolg in Aussicht, wenn auch im großen ganzen beim Jodieren Überträgern die Oxydationsmittel für die Jodwasserstoffsäure überlegen werden.

Ja es ist die Frage, ob die Jodüberträger Überträger des Jods in dem Sinne, wie es Brom- oder Chlorüberträger giebt, überhaupt sein können. Sie sind doch im Gegensatze zu letzteren nicht nur durch ihre Gegenwart die Substitution erleichtern, sondern insofern mit in die Reaktion eingreifen, als sie für die gleichzeitige Entfernung der durch den Prozeß selbst entstehenden Jodwasserstoffsäure, die die Substitution unmöglich machen würde, sorgen.

### Aluminiumjodid. Eisenchlorid. Eisenjodür.

GUSTAVSON<sup>1</sup> hat speziell die geringe Brauchbarkeit des Aluminiumjodids als Jodüberträger festgestellt.

Auch vom Eisenchlorid ist nicht viel zu hoffen, denn wie LOTHAR MEYER<sup>2</sup> Versuch zeigt, erfolgt die Einwirkung von Jod auf Benzol in seiner Gegenwart im Einschlußrohr wahrscheinlich nach der Gleichung



Verlauf der Reaktion ist also kompliziert und scheint auch wenig sicher.

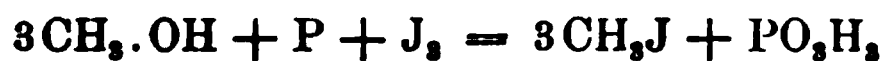
Das Eisenjodür hat bisher nur als die Addition von Jod an ungesättigte Verbindungen beförderndes Mittel Anwendung gefunden, und lernten wir es in diesem Zusammenhange Seite 401 kennen.

### Phosphor.

In Gegenwart von Phosphor läßt man das Jod hauptsächlich auf Alkohole, oder alkoholische Hydroxyle enthaltende Körper wirken, die dadurch in gejodete Verbindungen übergehen.

Man kann sowohl gelben wie roten Phosphor verwenden. Die außerordentliche Heftigkeit, mit welcher die Reaktion in Gegenwart des ersteren abläuft, läßt die Benutzung des roten Phosphors im allgemeinen weit anzuwenden erscheinen.

Sehen wir uns den Allgemeinverlauf der Reaktion beim Methylalkohol und der Milchsäure an



Als Nebenprodukt entsteht somit phosphorige Säure.

Das Verfahren rührt von SERULLAS<sup>3</sup> her.

Die Darstellung von Jodäthyl aus Alkohol gestaltet sich unter Verwendung des Phosphors folgender Art, und reihen wir hier die besten Methoden zur Gewinnung dieses so viel gebrauchten Körpers an.

<sup>1</sup> B. 9. 1607. — <sup>2</sup> Ann. 231. 195. — <sup>3</sup> Ann. Ch. Ph. 25. 223.

Das Jodäthyl ist zuerst von GAY-LUSSAC im Jahre 1835 dargestellt.

Nach HOFMANN<sup>1</sup> verfährt man bei Anwendung gelben Phosphors folgendermaßen: Man übergießt ihn in einer tubulierten Retorte mit etwa dem Teil des anzuwendenden Alkohols; der Hals der Retorte mündet in einen guten Kühlapparat, während durch den Tubulus ein Scheidetrichter steht. Man erhitzt nunmehr die Retorte im Wasserbade und läßt, sobald der Phosphor geschmolzen ist, eine Lösung von Jod in den übrigen drei Teilen des Alkohols langsam aus dem Trichter in die Retorte treten. Augenblicklich erfolgt die Reaktion, und eine Lösung von Jodmethyl in Alkohol bildet sich fast ebenso schnell über, als die Lösung von Jod im Alkohol. Das Jod ist verhältnismäßig wenig löslich im Alkohol, es bleibt daher bei Verwendung der ganzen disponiblen Alkoholmenge stets eine sehr beträchtliche Quantität ungelöst; es löst sich dagegen mit außerordentlicher Leichtigkeit im Jodmethyl, und man braucht daher nur das erste Destillat auf das zurückgebliebene Jod zu gießen, welches alsbald gelöst und durch den Trichter fließend, augenblicklich in Jodmethyl verwandelt wird. Das Destillat wird schließlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Geeignete Verhältnisse für Jodmethyl sind 1000 g Jod, 500 g Methylalkohol und 60 g Phosphor. Ausbeute 94—95% der Theorie.

Für Jodäthyl 1000 g Jod, 700 g Alkohol und 50 g Phosphor, Ausbeute 96—98% der Theorie wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jodäthyls.

Nach BEILSTEIN<sup>2</sup> verfährt man unter Verwendung roten Phosphors der Art, daß man in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Teile roten Phosphor mit 50 Teilen Alkohol von 0,83 spezifischem Gewicht übergießt und in Portionen 100 Teile trockenes Jod einträgt. Nach 24 Stunden destilliert man dann das Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit wenig Natronlauge versetzt, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fällen, und es zugleich zu entfärben. Durch erneute Destillation wird es ganz farblos erhalten. Ausbeute ebenfalls fast theoretisch. — Alles Jodäthyl färbt beim Stehen allmählich rötlich, was aber vermieden wird, wenn man bei der Destillation selbe einen blanken Kupferdraht legt.

WALKER<sup>3</sup> empfiehlt zur Darstellung von Jodäthyl an Stelle einer Retorte mit Kühler als Apparat einen der für Fettextraktionen üblichen, als den SOXHLETSchen, zu verwenden. In den unteren Kolben bringt man roten Phosphor nebst dem Alkohol und in den Extraktionsraum das Jod. Die Ausbeute soll 570 g Jodäthyl aus 500 g Jod betragen.

Feste Alkohole schmilzt man geradezu mit dem Phosphor zusammen und giebt dann das Jod hinzu. So kam schon FRIEDEAU<sup>4</sup> zum Cetylalkohol, als er den festen Cetylalkohol auf 100° erwärmte, der nunmehr geschmolzen war, eine Masse Phosphor und sodann Jod zusetzte. In neuerer Zeit erhitzte und HÄGELE<sup>5</sup> Myricylalkohol mit gewöhnlichem Phosphor im Ölbad auf 130—140° und trugen Jod in kleinen Portionen ein, bis dauernd Dämpfe sich zu entwickeln begannen. Nachdem mit dem Erwärmen bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortgefahren war, wurde schnell die erkaltete rotbraune Schmelze mit Wasser ausgekocht, und erwies

<sup>1</sup> Ann. 115. 273. — <sup>2</sup> Ann. 126. 250. — <sup>3</sup> Ch. Z. 1892. 1057.

<sup>4</sup> Ann. 83. 9 und 102. 211 (1852). — <sup>5</sup> B. 19. 3295.

zustand, der aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert wurde, als reines Äthyljodid.

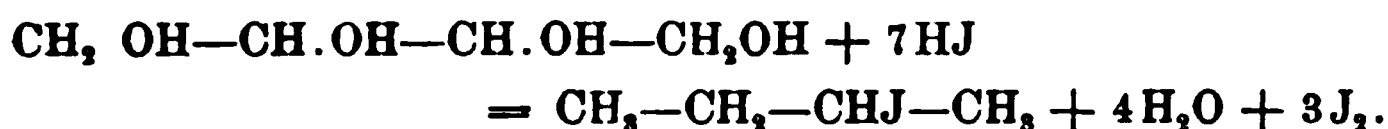
WALLACH<sup>1</sup> verfuhr zum Ersatz des Hydroxyls im Alkohol  $C_{17}H_{13}.OH$ , ist das m-Oxyhexahydrotoluol, durch Jod so, daß er 1,2 g gelben Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung mit 14 g Jod versetzte, und in die Lösung des Alkohols eintrug. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Eiswasser gut durchgeschüttelt, dann wieder mit Calciumchlorid gesättigt, der Schwefelkohlenstoff abgedunstet, und der Rückstand im Vakuum destilliert, wodurch das Jodid  $C_{17}H_{13}J$  als gelbes Öl erhalten wurde.

Wir kommen nun zu der merkwürdigen Erfahrung, daß in Gegenwart von Jodwasserstoff von mehreren Hydroxylen in einer Verbindung, also in mehreren Alkoholen, immer nur eine Hydroxylgruppe mittels Jod und Phosphors durch Jod zu ersetzen ist, die anderen dagegen durch die Jodwasserstoffsäure gleichzeitig reduziert werden. Die Folge hiervon ist, daß wenn wir wieder den einfachsten Fall in Betracht ziehen, aus Glykol  $H_2.OH-CH_2.OH$  auf diesem Wege nicht Äthylenjodid  $CH_2J-CH_2J$ , sondern Äthyljodid  $CH_3-CH_2J$  erhält. Die erstere Verbindung ist nur auf dem von uns schon besprochenen Wege der Addition von Jod an Äthylen (S. 400) zu erhalten, oder durch Einwirkung von Jodcalcium auf Äthylenchlorid gewinnbar, worüber wir Seite 417 näheres hören.

Schon ERLÉNMEYER<sup>2</sup> erhielt daher bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin Isopropyljodid (sekundäres Propyljodid). Denn eine besondere Eigentümlichkeit der Reaktion ist, daß das Jodatom immer an das sekundäre Kohlenstoffatom geht.



LUYNES<sup>3</sup> kam so vom Erythrit zum sekundären Butyljodid



Hierfür ist es natürlich ganz gleichgültig, welche Nebengruppen vorhanden sind. Durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure erhält man leicht die Glycerinsäure  $CH_2.OH-CH.OH-COOH$ , und behandelt man diese mit Jod und Phosphor, so erhält man die  $\beta$ -Jodpropionsäure  $CH_2J-CH_2-CHOH$ , die auf diesem Wege eine leicht zugängliche Substanz ist.

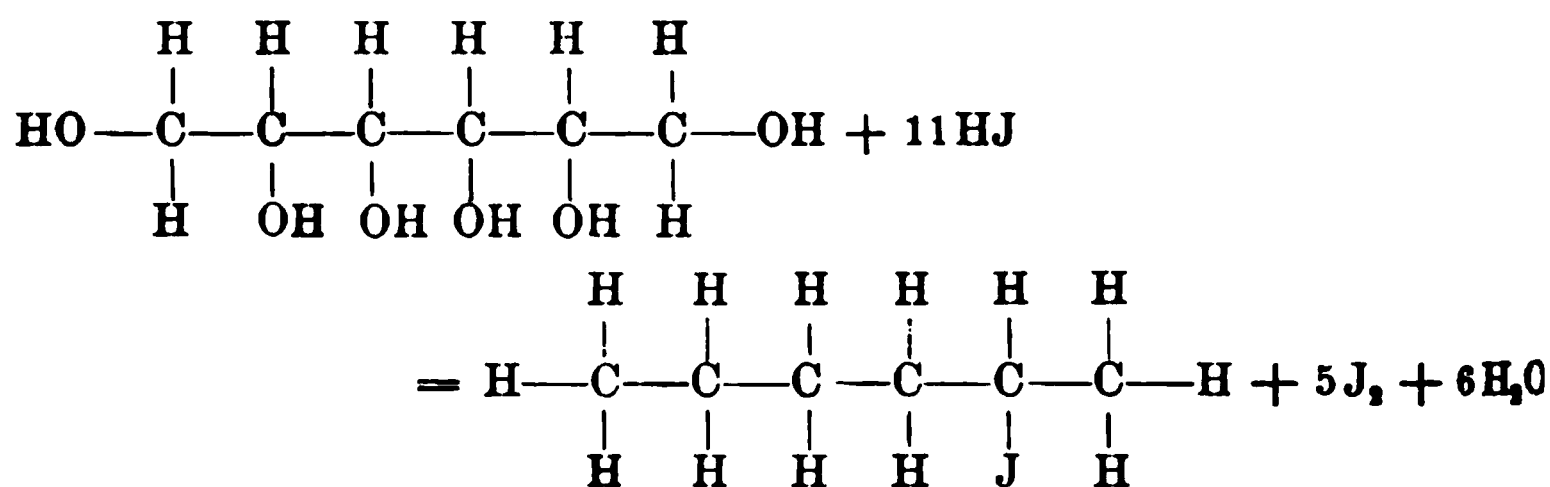
Nach V. MEYER<sup>4</sup> kommt man folgender Art zu ihr: Man oxydiert Glycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure (siehe im Abschnitt Oxydation), dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade und gewinnt so einen Sirup, den man wieder auf ein spezifisches Gewicht von genau 1,26 verdünnt. Die erhaltene Lösung gießt man in Mengen von 30 ccm auf eine Portion von Jodphosphor, die jeweilen im Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Hier bewirkt also der Wassergehalt der Glycerinsäure die Bildung von Jodwasserstoff. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein, oder wird durch

<sup>1</sup> Ann. 289. 343. — <sup>2</sup> Ann. 126. 305. — <sup>3</sup> B. Par. 2. 3. — <sup>4</sup> B. 19. 3295.

gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische Verlauf selbst vorüber ist, läßt man erkalten und findet dann nach einiger Zeit Inhalt des Reaktionsgefäßes durch Ausscheidung großer fast farbloser Bl von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem Krystallisieren Wasser rein sind, für die meisten Zwecke aber nach dem Abpressen Trocknen verwendet werden können.

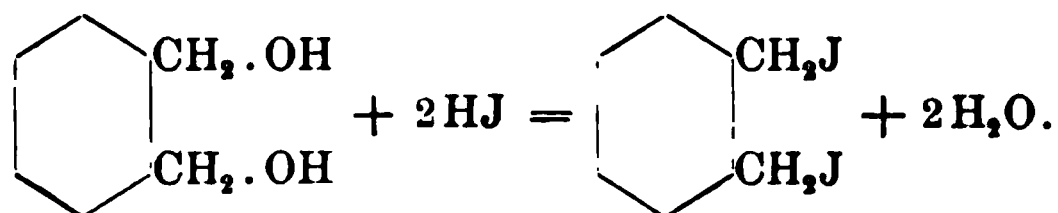
Aus dem gleichen Grunde liefert der sechswertige Alkohol  $\text{M}_6$   $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$  bei derartiger Behandlung die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ , also sekund Hexyljodid, indem auch hier nur 1 Hydroxyl durch Jod ersetzt wird, anderen 5 dagegen reduziert werden.

Es sei hier die Darstellung des sekundären Hexyljodids auf diesem V nach MUNSCHÉ<sup>1</sup> angeführt, der die für den Prozeß nötige Jodwasserstoffsäure weise während des Prozesses selbst aus Jod und Phosphor in Gegenwart Wasser bereitet, was sogar eine Verwendung des durch den Prozeß reierten Jods ermöglicht



In einer tubulierten Retorte wurden je 200 g Jod mit 100 g wässer Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) übergossen, und ward so viel von ( rotem Phosphor hinzugethan, bis die Mischung eben entfärbt war. wurde unter mäßigem Erwärmen auf dem Sandbade der übrige Phosphor abwechselnd mit Portionen Mannit (120 g), zugegeben. Nachdem  $\frac{2}{3}$  e tragen waren, wurde der Rest des Mannits und Phosphors mit der inzwischen Hexyljodür überdestillierten Jodwasserstoffsäure zugefügt. Das erhaltene Jodür wurde zuerst mit Wasserdampf, hernach für sich destilliert. Die Destillate sollen eine gute sein.

Die Angabe, daß von mehreren Hydroxylen einer Verbindung immer eine durch Jod ersetzt, die anderen aber reduziert werden, gilt jedoch wenn die Hydroxyle sich in einer aliphatischen Verbindung befinden. finden sie sich dagegen in zwei aliphatischen Ketten, welche ihrerseits einem Ringe sitzen, so erhält man dijodierte Körper, wie die Ergebnisse von LESERS<sup>2</sup> an dem Phenylenglykol oder Phtalalkohol, wie der Körper genannt wird, beweisen, der so zum Xylylenjodid kam.

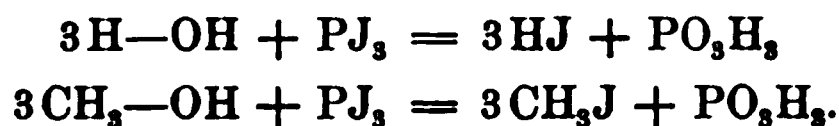


Er erhitzte zur Ausführung der Reaktion den Phtalalkohol mit raucher wässriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor, verdünnte hernach

<sup>1</sup> Dissertation, Jena 1890. — <sup>2</sup> B. 17. 1826.

g, und entzog ihr alsdann das Xylylenjodid durch Äther. Die Jodsäure wird vor dem Phosphorzusatz viel freies Jod enthalten haben, die dadurch veranlasste Entstehung von Jodphosphor die Reaktion geliefert hätte.

achten wir die vorangehenden Reaktionen im Zusammenhange, so r, daß die Wirkung des Phosphors auf die gleiche hinauskommt, welcher Jodphosphor mit Wasser Jodwasserstoff liefert, was von EDER<sup>1</sup> für den gelben Phosphor aufgefunden wurde, dessen Ersatz den Phosphor PERSONNE<sup>2</sup> vorschlug.



t des Wasserstoffs im Wasser, der sich vom Hydroxyl trennend Jod tritt, treten hier die am Hydroxyl des einwertigen Alkohols Gruppen an das Jod, während bei den mehrwertigen die weiteren lgruppen durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure, die bei eaktionen außer dem Jod zugegen sein muß, zu Wasser reduziert wodurch diese selbst wieder Lieferantin für freies Jod in der wird.

### Weitere Jodierungsmittel.

ßer dem Jod selbst dienen etwa noch zu Jodierungen:

Chlorjod (Bromjod),  
Jodkupfer,  
Jodphosphonium,  
Jodsäure,  
Jodstickstoff,  
Jodwasserstoffsäure,  
Unterjodige Säure.

n ihnen ist die Jodwasserstoffsäure das am meisten gebrauchte Reagens.

### Chlorjod.

as Chlorjod, und zwar  $\text{JCl}$  und  $\text{JCl}_3$  führen sowohl zu jodierten wie ischt halogenisierten Körpern, welche letzteren wir im nächsten Kaehandelt finden.

as Chlorjod als Jodierungsmittel durch Substitution hat zuerst BROWNE<sup>3</sup> ht. Ausführlicher damit gearbeitet hat dann STENHOUSE,<sup>4</sup> der aber daß das Chlor manchmal in der Art wirkt, daß es Jod in die Ver- g einführt; in anderen Fällen wieder wirkt das Chlor, wie wenn es in Verbindung wäre, und das Jod scheidet sich ab, ohne an der Ein- ng teilzunehmen.

<sup>1</sup> *Ann. Ch. Ph.* 30. 249. — <sup>2</sup> *Cr.* 52. 468. — <sup>3</sup> *Journ. chem. soc.* 2. 2. 227.

<sup>4</sup> *Ann.* 134. 219.

So kam STENHOUSE<sup>1</sup> zum Trijodorcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{J}_3(\text{OH})_2$ , indem er Jod in in vielem Wasser gelöstes, im Überschuss vorhandenes Orcin und den Niederschlag aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte.

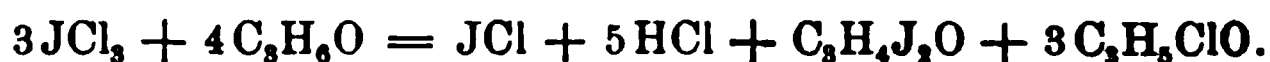
MICHAEL und NORTON<sup>2</sup> erklärten es in neuerer Zeit wieder als die Darstellung von Jodverbindungen gut geeignetes Reagens. Sie st durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über Jod dar, bis das des letzteren um etwas weniger als die berechnete Menge zugenom

Löst man nach ihnen Acetanilid<sup>3</sup> in viel Eisessig und giebt ( zu, so setzt sich viel Jodacetanilid ab, und der Rest fällt auf Wass Ausbeute 88—90% an Parajodacetanilid.

Ebenso leiteten sie<sup>4</sup> die Dämpfe von 2 Mol. Chlorjod ( $\text{ClJ}$ ) Lösung von p-Amidobenzoesäure in stark überschüssiger Salzsäure kamen die Dijodparaamidobenzoesäure.

Sie lösten auch Anilin im mehrfachen Volumen Eisessig, leiteten Chlorjod dampfförmig ein und kamen zum Dijodanilin. Auf eine von Anilin in verdünnter Salzsäure ließen sie ebenfalls 3 Mol. Chlorjod Ausbeute 15% der theoretischen an Trijodanilin.

VÖLKER<sup>5</sup> löste 96 g festes Dreifachchlorjod in einem Liter Was gab 48 g Aceton zu, erwärmte bis 66°, worauf starke Trübung eint sofort wieder gekühlt wurde. Das abgeschiedene Öl enthielt Dijo Aus 5225 g  $\text{JCl}_3$  und 2600 g Aceton erhielt er 1020 g von diesem : produkt nach umständlicher Reinigung. Aus den Nebenprodukten & auf folgende Umsetzungsgleichung



GREEN<sup>6</sup> ließ Chlorjod auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol wir erhielt Jodbenzol nebst höher jodierten Produkten.

### Kupferjodür. (Kupferpulver.)

Man wird von Diazokörpern aus zu jodierten Körpern mit de MEYERSchen bzw. GATTERMANNschen Reaktion kommen können. I meinen wird man aber diesen Umweg gar nicht nötig haben, son in bester Ausbeute erhalten, wenn man Jodwasserstoffsäure direkt Diazokörper wirken läßt, wie wir bei der Jodwasserstoffsäure sehen Aber Kupferjodür oder Kupferpulver sind sicher auch sehr br GATTERMANN verwendete z. B. zur Gewinnung von Jodbenzol aus A Materialien in folgender Menge: 31 g Anilin, 200 g konzentrierte f säure, 200 g Wasser, 23 g Natriumnitrit, 126 g Jodkalium und 40 g pulver. Die Ausbeute von 48 g Jodbenzol entsprach 70% der Siehe hinsichtlich der Arbeitsweise die betreffenden Stellen der „Bromieren“ und „Chlorieren“.

### Jodphosphonium.

Jodphosphonium und Äthylenoxyd geben nach GIRARD<sup>7</sup> Äthy und Phosphorwasserstoff.

<sup>1</sup> Ann. 134. 312. — <sup>2</sup> B. 9. 1752. — <sup>3</sup> B. 11. 108. — <sup>4</sup> Am. Ch. 1. 1

<sup>5</sup> Ann. 192. 90. — <sup>6</sup> Cr. 90. 40. — <sup>7</sup> Cr. 101. 478.

## Jodsäure.

zum Jahre 1892 hat man die Jodsäure in der organischen Chemie zum Entfernen der Jodwasserstoffsäure beim Jodieren organischer Körper

In diesem Jahre fand ANGELI,<sup>1</sup> daß bei der Einwirkung der Jodsäure auf organische Körper krystallisierte jodierte Derivate entstehen.

wird Lävulinsäure  $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$  (Acetylpropion- in der Wärme lebhaft von Jodsäure angegriffen und verwandelt sich in eine jodhaltige Säure. Zu deren Darstellung trägt man am besten eine siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser 9 g reine Lävulinsäure ein. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und bildet nach lebhafter Reaktion eine hellgelbe krystallinische Verbindung. Die Ausbeute beträgt ca. 24% der angewandten Lävulinsäure. Der Körper läßt sich aus siedender Essigsäure umkrystallisieren, und seine Analyse ergibt, daß Bijodacetacrylsäure  $\text{CH}_3\text{—CO—CHJ—CHJ—COOH}$  entsteht.

Auf diesem Wege erhält man auch aus der Malonsäure unter Kohlenstoffspaltung Trijodessigsäure<sup>2</sup> bzw. Dijodessigsäure. Man trägt hierzu Malonsäure in eine siedende Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Eintreten einer lebhaften Kohlenstoffentwicklung. Hierauf wird die rasch abgekühlte Lösung 2 bis 3 Tage selbst überlassen. Nach einiger Zeit scheiden sich aus ihr Krystalle aus, die beim Trocknen sofort analysenreine Trijodessigsäure  $\text{CJ}_3\text{—COOH}$  sind. Neben der Trijodessigsäure entsteht hier aber auch die Dijodessigsäure, wenn man folgender Art letztere in vorherrschender Menge erhalten. Zu diesem Zwecke wird das soeben beschriebene Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen der Kohlenstoffentwicklung von der ausgeschiedenen Trijodessigsäure abfiltriert und dann weiter im Sieden erhalten. Bei Abkühlen scheidet sich krystallisierte Dijodessigsäure  $\text{CHJ}_2\text{—COOH}$  aus.

## Jodstickstoff.

VILLGERODT<sup>3</sup> hat im Jodstickstoff einen die Phenole leicht nach den folgenden Reaktionen



an organischen Körper gefunden und bei der Ausarbeitung des Verfahrens die Gewinnung des freien Jodstickstoffs umgangen.

Für Darstellung von Monojodthymol wurden 5 g Thymol in 6 ccm Ammoniak + 2 ccm Alkohol gelöst und darauf 8,5 g Jodpulver allmählich zugeben. Auf Wasserzusatz fällt alles entstandene Jodthymol aus, dessen Ausbeute etwa 45% der Theorie beträgt. Disubstituiertes Produkt kann nach dem Verfahren nicht erhalten werden. Jodiert man dagegen Ortho- oder Para-phenol, so wird vorzüglich Dijodkresol gebildet. Versuche mit mehratomigen

<sup>1</sup> B. 25. 2606. — <sup>2</sup> B. 26. 596. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 290.



Phenolen sind fehlgeschlagen. Temperaturerhöhung ist bei der Reaktion zu vermeiden, weil sonst Verharzung eintritt.

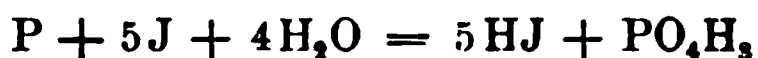
### Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure kann hauptsächlich in folgenden drei Arten der Jodierungszwecke Anwendung finden. Erstens durch ihre Einwirkung auf Diazokörper. Zweitens führt sie Alkohole in jodierte Verbindungen über. Drittens liefert sie durch Addition an ungesättigte Körper jodierte Verbindungen.

Schon GRIESS, von dem doch die Diazotierung überhaupt aufgefunden worden ist, hat angegeben, daß man von den Diazokörpern aus ganz allgemein mittels der Jodwasserstoffsäure<sup>1</sup> zu jodierten Körpern kommt. Beim sauren Diazobenzol gestaltet sich z. B. der Reaktionsverlauf wie folgt:



<sup>1</sup> Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure wird man, je nach der Menge und der Reinheit, in der man sie braucht, bald nach dieser bald nach jener Methode nehmen. Die bekannteste Methode ist die der gleichzeitigen Einwirkung von Jod und Phosphor auf Wasser. Um die Jodwasserstoffsäure nach dieser Methode darzustellen, entsprechend der Gleichung



zu entwickeln, verfährt man nach ROSCOE und SCHORLEMMER (*Lehrb. d. Chem.* 1885) der Art, daß man 1 Teil amorphen Phosphor und 15 Teile Jod in eine tubulierte Retorte oder Gasentwicklungsflasche bringt und dazu alle 20 Teile Jod setzt, wobei die Flasche durch Wasser gekühlt werden muß. Sobald alles Jod eingetragen und keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, erhitzt man die Mischung sanft und erhält eine regelmäßige Entwicklung des Gases.

Hat man konzentrierte Jodwasserstoffsäure vorrätig, so löst man 2 Teile Phosphor in 1 Teil dieser und läßt die Lösung durch einen Tropftrichter tropfenweise auf amorphem Phosphor, der mit etwas Wasser überschichtet ist, fließen. Anfangs erfolgt die Gasentwicklung sogar ohne Wärmezufuhr. Nachdem alles eingetragen ist und die Gasentwicklung nachläßt, befördert man sie durch gelindes Erwärmen.

Da Jodcalcium ein zerfließliches Salz ist, muß man auch Jodwasser durch Auftropfen einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure auf dieses unter gelindem Erwärmen erhalten.

Zu einer allerdings salzhaltigen Lösung von Jodwasserstoff wird man sehr leicht nach der alten Vorschrift von MÈNE (*J. B.* 1849. 253) kommen, der zufolge schwefligsaures Natrium in Wasser löst, die theoretische Menge Jod (etwa 1 Teil) zusetzt und erwärmt



Schon BLUNDELL (*Poggend. Ann.* 2. 216) giebt an, daß Platinschwamm die Vereinigung von Jod mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur befördert. MEYER (*B.* 26. 1148) teilte dann, gelegentlich seiner Arbeit über ganz reinen Wasserstoff, mit, daß aus Jodphosphor dargestelltes Gas, selbst bei sorgfältigsten Arbeiten, Phosphorverbindungen enthält, die sich auch durch Überleiten über erwärmte Jodkrystalle nicht entfernen lassen. Sogar wenn das Gas in Wasser geleitet, und hernach aus diesem wieder entwickelt wurde, waren ihm noch Phosphorverbindungen beigemischt. Er stellte schließlich mehrere Kilo Jodwasserstoff durch Überleiten von reinem Wasserstoff und Joddämpfen über erhitzten Platin dar, eine gewiß sehr empfehlenswerte Methode. Eine Vorschrift für Platin finden wir im Abschnitt „Oxydation“ beim Platin. Bis 86% des Jods verbindet sich dabei mit dem Wasserstoff. Man läßt das Jodwasserstoffgas von Wasser absorbieren, nachdem der unverbunden mitgeführte Anteil an Jod durch Kondensation entfernt

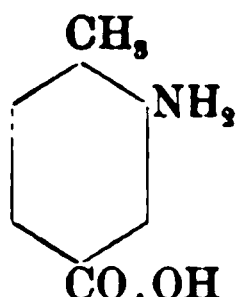
GABRIEL und HERZBERG<sup>1</sup> z. B. erwärmten das Nitrat der o-Diazozimt- mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem en Volumen Wasser verdünnt war, allmählich und filtrierten nach er- n Wasserzusatz nach Beendigung der Stickstoffentwicklung. Die vom- schiedenen Jod herrührende Färbung nahmen sie durch etwas Natrium- mlfit fort. Durch Umkrystallisieren erhielten sie die Jodzimsäure  $\text{J}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  rein.

Manches Mal verläuft diese Reaktion geradezu überraschend glatt, so in dem Falle, als HÄHLE,<sup>2</sup> sich an eine Angabe von SCHMITT<sup>3</sup> haltend, diazophenolchlorid mit Jodwasserstoff behandelte. Da bei gewöhnlicher peratur die Reaktion zu heftig verlief, trug er die Diazoverbindung all- lich in die entsprechende Menge eiskalter Jodwasserstoffsäure ein. Nach treibung des letzten Restes an Stickstoff aus der Flüssigkeit durch Er- men fiel dann das Nitrojodphenol auf Wasserzusatz fast quantitativ aus.

Sehen wir uns auch einmal den Ersatz der Nitrogruppe auf diesem ge durch Jod im Zusammenhange an.

KLÖPPEL<sup>4</sup> trug reine p-Toluylsäure allmählich in die fünffache Menge r rauchender Salpetersäure ein. Die Lösung wurde kurze Zeit stehen ge- en und darauf in eine größere Menge kalten Wassers eingegossen, wobei a die schon von FITTIG und RAMSAY<sup>5</sup> dargestellte m-Nitro-p-Toluylsäure a Schmelzpunkt 188—189° abschied. Durch einmaliges Umkrystallisieren heißem Wasser war dieselbe leicht rein zu erhalten.

Sie wurde mit einer heißen Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm prozentiger Salzsäure reduziert. Die Reduktion verlief glatt in ganz kurzer t. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert l mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Derselbe erwies sich als salz- res Salz der von AHRENS durch Reduktion der Nitrosäure mit Zinn und säure dargestellten m-Amido-p-Toluylsäure:



Dies salzsaure Salz wurde nun in Wasser und 2 $\frac{1}{2}$  Mol. Schwefelsäure löst und die gut gekühlte Lösung allmählich mit der berechneten Menge

tr den Bedarf an gasförmiger Säure erwärmt man die Flüssigkeit, worauf man das m mittels Phosphorsäureanhydrid von Feuchtigkeit, mittels rotem Phosphor vom Jod freit, der, wenn er frei von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure ist, keine phosphorverbindungen ins Gas gelangen läßt. Als Apparat wird man einen dem für Bromwasserstoffsäuredarstellung beschriebenen ähnlichen benutzen (siehe Seite 281).

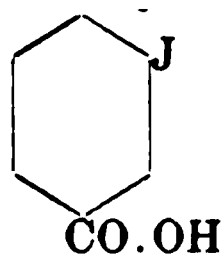
Nach MENDELEJEFF ist das spez. Gew. der wässerigen Jodwasserstoffsäure je nach Gehalt an HJ bei 15° folgendes:

Gehalt an HJ	Spez. Gew.	Gehalt an HJ	Spez. Gew.
10 %	1,075	40 %	1,399
20 „	1,164	50 „	1,567
30 „	1,267	60 „	1,769

kann aber noch höherprozentige Säure darstellen.

<sup>1</sup> B. 16. 2037. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 43. 72. — <sup>3</sup> B. 1. 68. — <sup>4</sup> B. 26. 1733.

<sup>5</sup> Ann. 166. 251.

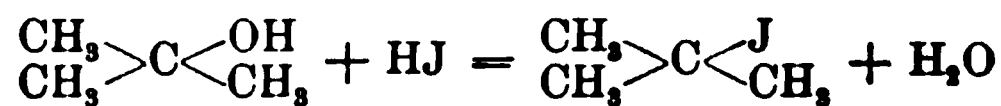


reine m-Jod-p-Toluylsäure erwiesen.

Während somit der Ersatz der Amidogruppe durch Jod auf diesem häufig zu den glattesten Reaktionen gehört, giebt es jedoch, entgegen dem angeführten Beispiel, eine Anzahl Amidosäuren, bei denen nach **ABER** der jodierten Säuren Oxysäuren gebildet werden; so gelang es ihm nicht den Amido-m-Toluylsäuren aus die jodierten Säuren zu erhalten, und wenig liefs sich nach diesem Verfahren die Amidoterephtalsäure erfolgreich verarbeiten. Festzustellen, wie sich derartige Säuren gegenüber Kupfer in der SANDMEYER-GATTERMANNschen Reaktion verhalten, wäre gewiss Versuchs wert.

Höhere, sowie sekundäre und tertiäre Alkohole geben beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure direkt jodierte Kohlenwasserstoffe. So leiteten **F** und **SCHÖNFELD**<sup>2</sup> in den auf dem Wasserbade erhitzten Oktylalkohol (— in der Kälte war die Einwirkung ungenügend — Jodwasserstoffgas rasch absorbiert wurde, so lange ein, bis sie sich in Form einer Schicht am Boden zu sammeln anfing, und die Flüssigkeit stark zu kochen begann. Das nicht unzersetzt flüchtige Jodid wurde nur durch Schütteln mit Natriumbisulfit entfärbt und eine Ausbeute von 180 g Oktyljodid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{J}$  aus 100 g Alkohol erhalten.

Aus tertiärem Butylalkohol

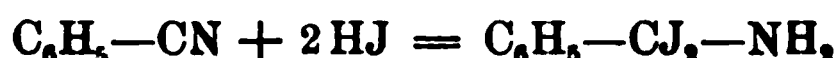


bildet sich, wenn man ihn mit Jodwasserstoffgas sättigt oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt, nach **BUTLEROW**<sup>3</sup> tertiäres Butyljodid.

Die Jodwasserstoffsäure führt auch durch Anlagerung an ungesättigte zu jodhaltigen Verbindungen und vereinigt sich mit derartigen Substanzen häufig leichter als die Brom- oder Chlorwasserstoffsäure.

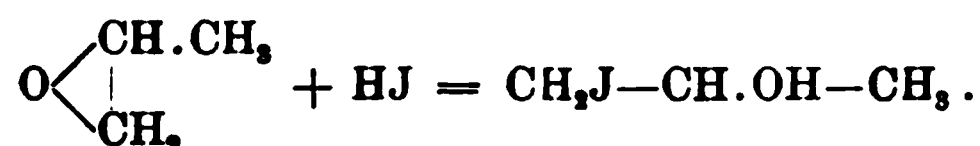
Allgemein wird man den betreffenden Körper in Eisessig lösen, die Jodwasserstoffsäure im gleichen Lösungsmittel gelöst zugeben, auch vielleicht in Wasser, worauf dann beim Eingießen in Wasser meist das Additionsprodukt ausfallen wird. Weiteres siehe Seite 297.

Wie BILTZ<sup>1</sup> mitteilt, addieren z. B. auch die Nitrile der aliphatischen und aromatischen Reihe Jodwasserstoffsäure. Die hierbei entstehenden Amid- und Amine z. B. Dijodbenzylamin



läßt sich namentlich in der aromatischen Reihe leicht, wenn man die entsprechenden Nitrile im flüssigen oder fein gepulverten Zustande mit einem Ueberschuß von konzentrierter wässriger Jodwasserstoffsäure von 75—80% Jodwasserstoffgehalt zusammenbringt. Unter mehr oder minder heftiger Erwär- mung tritt zunächst Lösung ein und bald scheidet sich das Jodhydrat und in manchen Fällen schön krystallisiert aus.

MARKOWNIKOFF<sup>2</sup> verfuhr zur Darstellung des Jodpropylalkohols  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J.OH}$  folgender Art: Propylenoxyd wurde mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, Jodwasserstoff nur an die Oberfläche der Flüssigkeit gegeben und letztere, sobald sie eine stark saure Reaktion angenommen hatte, mit noch mehr Wasser verdünnt. Infolgedessen schied sich der Jodpropylalkohol ab, der durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde:



### Unterjodige Säure.

APPMANN<sup>3</sup> kam direkt von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den Alkoholen (Jodhydrinen) durch Anlagerung von unterjodiger Säure im Entstehungsmomente. Löst man z. B. Jod in Gegenwart von Silberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so kann man aus dem Chloroform ein schweres Öl erhalten, welches jedoch ein Gemisch verschiedener Jodhydrine ist.

### Einführung von Jod an die Stelle von Brom und Chlor.

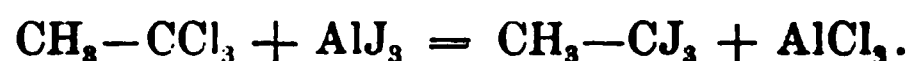
Der Ersatz von Brom und Chlor in organischen Verbindungen durch Jod kann durch Einwirkung von:

Aluminiumjodid,  
Bortrijodid,  
Calciumjodid,  
Kaliumjodid,  
Natriumjodid,  
Jodwasserstoffsäure

in chlorierte oder gebromte Verbindungen erfolgen.

<sup>1</sup> B. 25. 2533. — <sup>2</sup> Z. Ch. 1870. 423. — <sup>3</sup> Cr. 53. 968.

BOISSIEU<sup>1</sup> hat Methyljodoform dargestellt, indem er tropfenweise rechnerische Menge Methylchloroform zu einer Lösung von Aluminium in Schwefelkohlenstoff fließen ließ



Die ausgeschiedene schwärzliche Krystallmasse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie.

Das Bortrijodid führt nach MOISSAN<sup>2</sup> Chloroform, wenn man es Tage mit ihm stehen läßt, nach der Gleichung



in Jodoform über, und verwandelt mit Leichtigkeit Tetrachlorkohlenstoff in nach anderen Verfahren kaum erhaltbaren Tetrajodkohlenstoff.

LOTHAR MEYER<sup>3</sup> hat dann den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen auf das ausgiebigste untersucht, und schließlich fand SPINDLER<sup>4</sup> im wasserhaltigen Jodcalcium, das nicht ganz 4 Mol. Krystallwasser enthält (freies ist ohne Wirkung), ein Mittel, mit dem, wie es scheint, in allen gasförmigen und gebromten organischen flüssigen Verbindungen die beiden anderen Halogene durch Jod ersetzt werden können. Leider beeinträchtigen die Schwierigkeit und die oft schlechten Ausbeuten den Wert des Verfahrens.

Dieses besteht darin, die umzusetzende Flüssigkeit, unter Ausschluß sonstigen Feuchtigkeits, in einem trockenen Einschmelzrohr mit dem Jod während 120 Stunden einer Temperatur von 70—75<sup>0</sup> auszusetzen.

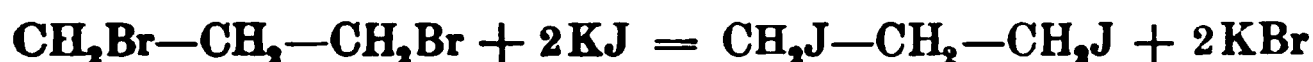
Von 1,35 g Chloroform, die in der angegebenen Art mit 5 g Cjodid behandelt wurden, waren 17,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in dieser Zeit in Jodoform übergegangen, von 2,3 g Tetrachlorkohlenstoff 14,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, doch wird bei dieser Umsetzung bei längerer Dauer der Einwirkung fast quantitativ. Vom Aluminiumchlorid setzen sich 86<sup>0</sup>/<sub>0</sub> um.

.. .. .

**Brommetall.** Zu dem Zwecke wird 1 Mol. Tetrachlor- bzw. Tetra-  
pyrrol mit einer alkoholischen Lösung von 4 Mol. Jodkalium<sup>1</sup> (Jod-  
n) kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Umsetzung erfolgt  
tativ und das Ende der Reaktion läßt sich dadurch erkennen, daß nur  
strajodpyrrol in alkalischer Lösung durch Salmiak gefällt wird. Zur  
zung alkylierter Pyrrolderivate nach der gleichen Methode ist meist ein  
en unter Druck notwendig.

IEBIG und WÖHLER<sup>2</sup> erhielten durch Destillation von Benzoylchlorid  
odkalium Benzoyljodid. PERKIN und DUPPA<sup>3</sup> erhielten aus Bromessig-  
und Jodkalium Jodessigester.

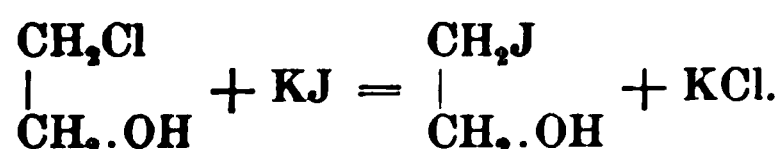
Nach PERKIN<sup>4</sup> wird in Alkohol gelöstes Trimethylenbromid, mit einem  
schufs von Jodkalium (Jodnatrium würde also jedenfalls die Reaktion  
htern) behandelt, fast quantitativ nach der Gleichung



is Jodid umgewandelt. So wird es also viele Fälle, in welchen die direkte  
innung jodierter Verbindungen schwierig oder kaum möglich ist, geben,  
enen man sich auf diese Weise helfen kann.

Als CLAUS<sup>5</sup> s-Dichlorhydrin mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium in  
r zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbad er-  
te, bekam er das gesuchte Dijodhydrin.

Und DEMUTH und MEYER<sup>6</sup> kamen zum lang gesuchten Jodalkohol,  
m sie 25 g Äthylenchlorhydrin mit 50 g fein gepulvertem Jodkalium zu  
m dünnen Brei anrührten und diesen unter öfterem Umrühren 24 Stunden  
Wasserbade erhitzen:



nachdem das Gemisch hierauf an der Pumpe abgesogen und der Rückstand  
Äther gewaschen war, wurde das Filtrat mittels Natriumhyposulfitlösung  
färbt, und die abgehobene ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz  
trocknet. Das Jodhydrin hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers  
schwach rötliches Öl. 25 g Chlorhydrin gaben 25 g desselben.

### Natriumjodid.

HENRY<sup>7</sup> fand zur Darstellung des Propargyljodids  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{J}$  am  
zweckmäßigsten, Natriumjodür in äthylalkoholischer Lösung auf Propargylbromid  
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$  wirken zu lassen.

Nach ihm<sup>8</sup> scheinen methylalkoholische Lösungen dieses Salzes aber noch  
wirksamer zu sein. Methylchlorid soll durch diese in einer Druckflasche  
geradezu quantitativ in Methyljodid übergeführt werden.

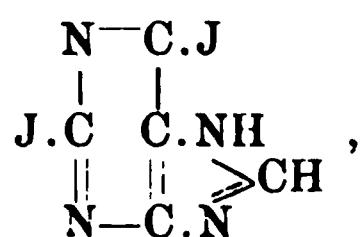
<sup>1</sup> D. R.-P. 38423. — <sup>2</sup> Ann. 3. 266.

<sup>3</sup> Ann. 112. 125. — <sup>4</sup> B. 18. 221. — <sup>5</sup> Ann. 168. 24.

<sup>6</sup> Ann. 256. 28. — <sup>7</sup> B. 17. 1132. — <sup>8</sup> B. 24. R. 74.

### Jodwasserstoffsäure.

FRIEDLÄNDER und WEINBERG<sup>1</sup> bedienten sich der Jodwasserstoffsäure zum Ersatz des Chlors durch Jod. Während nämlich Py-1-Chlorchinolin mit Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° durch Reduktion direkt in Chinolin übergeführt wird, gelang es ihnen durch Mäßigen der Reaktion das in der Reaktion sich bildende Jodchinolin zu isolieren. Sie erhitzen zu dem Zweck Chinolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) um 100° mit amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Rohrinhalt Krystalle von jodwasserstoffsäurem Jodchinolin. EMIL FISCHER<sup>2</sup> kam zum 2,6-Dijodpurin



indem er 3 g getrocknetes und fein gepulvertes Trichlorpurin mit 30 ccm gekühltem, farblosem Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) und überschüssig gepulvertem Jodphosphonium 12 Stunden bei 0° schüttelte und nach 12 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrte. Es findet dabei keine Lösung statt, trotzdem erfolgt eine völlige Umwandlung der Chlorverbindung. Die Flüssigkeit, die eine bräunliche Farbe beibehielt, wurde samt dem Niederschlag in 90 ccm eiskaltes Wasser eingegossen und der schwach gelblich gefärbte, ungelöste Körper nach einigem Stehen in Eis filtriert. Der Rückstand enthält das Dijodpurin. Er wird zunächst in ungefähr 60 ccm sehr verdünntem Ammoniak heiß gelöst; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann das Dijodpurin als schwach gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 65—70% des angewandten Trichlorpurins. Für die völlige Reinigung dient das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung suspendiert man den Jodkörper in der zehnfachen Menge heißem Wasser, fügt verdünntes Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heiße Lösung mit Tierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Ammoniumsalz langsam in glänzenden, ziemlich kompakten, flächenreichen Formen. Ist das Salz selbst noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von neuem in heißem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Behandlung mit Tierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verdünntem Ammoniak und versetzt heiß mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dijodpurin als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute betrug 40% des Trichlorpurins; aus den Mutterlaugen wurden noch 15% gewonnen.

### Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen.

Eine häufig auszuführende Arbeit ist die Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen aller Art.

Aus als Nebenprodukt gewonnenem unreinem Jodkalium oder Jodnatrium wird man das Jod durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewinnen.

<sup>1</sup> B. 18. 1531. — <sup>2</sup> B. 31. 2561.



Harzige Rückstände wird man mit Soda zur Trockne dampfen lassen, und aus der nachher bereiteten wässerigen Lösung das Jod salpetrige Säure fallen. Dazu giebt man Natriumnitrit zu, und säuert an. Es handelt es sich um Wiedergewinnung des Jods aus stark verunreinigten Lösungen, so wird man etwa folgender Art verfahren. Man wird, falls sie nicht neutral ist, neutralisieren, und reichlich mit salpetriger Säure<sup>1</sup> versetzen. Nach etwa 12 Stunden wird man dann das unlösliche Kupferjodür fallen. Um aus dem unlöslichen Kupferjodür zu gewinnen, wird man es mit Eisenfeilspänen und Wasser ernachher filtrieren, und aus dem Filtrat das jetzt an Eisen gebundene Jod durch salpetrige Säure in Freiheit setzen.

In grossen Mengen scheidet man aus dem Kupferjodür das Jod durch Erhitzen mit Braunstein oder durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefel-

Sublimieren wiedergewonnenen Jods zu seiner Reinigung ist, namentlich wenn es feucht ist, eine unerfreuliche Arbeit. Man thut deshalb wohl, es mit Wasserdampf überzutreiben, und hernach im Exsikkator neben Natriumnitrat, welches hierfür besonders empfohlen wird, zu trocknen.

Man findet im vorangehenden näheres über:

<i>Jodquecksilberjodid</i>	<i>Dijodthymol</i> S. 395.	<i>Jodmyricyl</i> S. 407.
<i>Jodid</i> S. 400. 407.	<i>Dijodxylol</i> S. 394.	<i>Jodoform</i> S. 399. 416.
6.	<i>Dijodxymtsäure</i> S. 401.	<i>Jodresorcin</i> S. 391.
<i>Jodessigsäurejodid</i>	<i>Hexajodbenzol</i> (aus Benzoesäure) S. 394.	<i>Jodoxychinolinsulfosäure</i> S. 399.
<i>Jodid</i> S. 417.	<i>Hexyljodid</i> (aus Mannit) S. 408.	<i>Jodoxynaphtochinon</i> S. 398.
1 S. 414.	<i>Isobutyljodid</i> S. 407.	<i>Jodphenol</i> S. 389.
<i>Jodkrylsäure</i> S. 411.	<i>Isopropyljodid</i> S. 407.	<i>Jodpropargylsäureester</i> S. 400.
<i>Jodn</i> S. 410.	<i>Jodacetanilid</i> S. 410.	<i>Jodpropionsäure</i> S. 386. 407.
<i>Jodn</i> S. 401.	<i>Jodaceton</i> S. 391.	<i>Jodpropylalkohol</i> S. 415.
<i>Jodn</i> S. 401. 403.	<i>Jodäthyl</i> S. 406. 407.	<i>Jodresorcin</i> S. 391.
<i>Jodn</i> S. 400.	<i>Jodaldehyd</i> S. 391.	<i>Jodsalicylsäurejodid</i> S. 400.
<i>Jodn</i> S. 410.	<i>Jodalkohol</i> S. 417.	<i>Jodtoluylsäure</i> (aus Nitrotoluylsäure) S. 414.
<i>Jodn</i> S. 401.	<i>Jodanilin</i> S. 389.	<i>Jodthymol</i> S. 411.
<i>Jodn</i> S. 394.	<i>Jodbenzoesäure</i> S. 389.	<i>Jodthymoljodid</i> S. 400.
<i>Jodn</i> S. 415.	<i>Jodbenzol</i> S. 391. 398. 410.	<i>Jodxymtsäure</i> S. 413.
<i>Jodn</i> S. 411.	<i>Jodcetyl</i> S. 406.	<i>Methyljodoform</i> S. 416.
<i>Jodn</i> S. 417.	<i>Jodchinolin</i> S. 418.	<i>Nitrojodphenol</i> S. 413.
<i>Jodn</i> S. 392.	<i>Joddurol</i> S. 392. 401.	<i>Octyljodid</i> S. 414.
<i>Jodn</i> S. 411.	<i>Jodhexahydrotoluol</i> S. 395.	<i>Perjodaceton</i> (aus Acetondikarbonsäure) S. 391.
<i>Jodn</i> S. 393.	<i>Jodhydrine</i> S. 415.	<i>Perjodanhydroecgonin</i> S. 404.
<i>Jodn</i> S. 392.	<i>Jodessigester</i> S. 417.	<i>Phenyljodpropionsäure</i> S. 414.
<i>Jodn</i> S. 418.	<i>Jodeugenol</i> S. 395.	
<i>Jodn</i> S. 389.	<i>Jodformanilid</i> $\text{HCO} \cdot \text{JN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ S. 402.	
S. 401.	<i>Jodmethyl</i> S. 406. 417.	

<i>Phtalimidjod</i> $C_8H_4O_2.NJ$ S. 390. 396.	<i>Tetrajodphenolphtalein</i> S. 397.	<i>Trijodkresol</i> (aus säure) S. 395.
<i>Propargyljodid</i> S. 417.	<i>Tetrajodphtalsäureanhydrid</i> S. 393.	<i>Trijodkresol</i> (aus S. 396. 398.
<i>Succinimidjodjodkalium</i> S. 404.	<i>Tetrajodpropylen</i> S. 403.	<i>Trijodmesytilen</i> S.
<i>Tarkoninheptajodid</i> S. 404.	<i>Tetrajodpyrrol</i> S. 396. 417.	<i>Trijodorcine</i> S. 410
<i>Teträthylammoniumtri-</i> <i>jodid</i> S. 404.	<i>Tetrajodterephthalsäure</i> S. 393.	<i>Trijodphenacetin</i> S.
<i>Tetrajodäthylen</i> S. 401. 403.	<i>Toluolsulfosäurejodid</i> S. 395.	<i>Trijodphenol</i> S. 39
<i>Tetrajodkohlenstoff</i> S. 400. 416.	<i>Trijodanilin</i> S. 410.	<i>Trijodresorcine</i> S.
	<i>Trijodessigsäure</i> (aus Ma- lonsäure) S. 411.	<i>Trimethylenjodid</i> S.
		<i>Xylylenjodid</i> S. 41

## Fluorieren.

*Allgemeines über das Fluorieren.*  
*Die Fluorierungsmittel.*

Organische Fluorverbindungen sind bis zum Jahre 1898 kaum liche Körper gewesen, obgleich die Methoden der VALENTINER und SCHEN Patente, nämlich die Verwendung von Fluorsilber als Amittel für das Fluor gegen Chlor, Brom oder Jod, sowie die Ein der Fluorwasserstoffsäure auf Diazokörper, auf welchen beiden We nunmehr leicht darstellbar sind, schon längst von anderen vor ihnen waren. Hier ist also wieder einmal durch eine sorgsam durchdach arbeitung bereits bekannter Verfahren eine Klasse von Verbindung die Theorie ebensolange wie alle anderen Halogenverbindungen vora liefs, überhaupt erst allgemein zugänglich geworden. So liegen über 6 (DUMAS 1834) zwischen der ersten Darstellung einer Fluorverbinde ihrer leichten Gewinnbarkeit.

Damit ist denn nun die neue Aufgabe gegeben, sie auf ihre Um fähigkeit mit dazu geeigneten Verbindungen zu prüfen.

Bei den gemischt halogenisierten Körpern, denen das folgende gewidmet ist, werden wir Beispiele kennen lernen, daß das, was z. Jodmethyl durchführbar ist, deswegen noch nicht mit Brom- oder Chl erzielt werden kann und umgekehrt. So mögen denn Fluorverbindun als die zu manchen Umsetzungen brauchbarsten von allen Halogend erweisen. Von ganz besonderem Interesse wird die Feststellung sein, das Fluor in gemischt halogenisierten Verbindungen verhält. Ganz g es sich als das am leichtesten oder am schwersten austauschbare erweist, immer wird es für den stufenweisen Ersatz der Halogene in Verbindungen von außerordentlichem Werte sein können.

Als Fluorierungsmittel haben bisher gedient:

Chromhyperfluorid.  
Fluorsilber.  
Fluorwasserstoffsäure.  
Saures flusssaures Kalium.

### Chromhyperfluorid.

JACKSON und HARTSHORN<sup>1</sup> stellten sich Chromhyperfluorid aus 180 g flüchtiger Schwefelsäure, 60 g Kaliumpyrochromat und 100 g Flussspat dar. Sie kamen zu Difluorbenzoesäure  $C_6H_3F_2COOH$ , als sie es auf trockene Fluorbenzoesäure wirken liessen. Diese bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Kruste, aus welcher die Difluorbenzoesäure durch Ausziehen mit Soda gewonnen werden kann.

### Fluorsilber.

Obgleich die sachgemässe Verwendung von Fluorsilber sehr leicht Fluorverbindungen liefert, ist es doch erst ziemlich spät für diesen Zweck in Betracht gezogen worden.

So erhielt MOISSAN<sup>2</sup> Fluoräthyl, als er Jodäthyl langsam auf Fluorsilber wirken liess. Das entweichende Gas befreite er vom mitgerissenen Jodäthyl der Art, dass er es erst durch eine auf  $-20^\circ$  abgekühlte Röhre und dann nochmals über Fluorsilber leitete.

MESLANS<sup>3</sup> brachte 1 Teil Chloroform, 2 Teile Jodoform und 1 Teil Fluorsilber in einen mit Eis gekühlten Kolben. Beim Anwärmen begann Gasentwicklung. Das Gas wurde ebenfalls auf  $-23^\circ$  abgekühlt, dann wiederum über erwärmtes Fluorsilber und hierauf über Kautschuk zur Fortleitung des Chloroformdampfes geleitet. Nachdem ihm durch Kupferchlorür das Kohlenoxyd entzogen war, erwies es sich als reines Fluoroform. In ähnlicher Weise stellte CHABRIÉ<sup>4</sup> das ebenfalls gasförmige Methylenfluorid  $CF_2$  aus Methylenchlorid, und den Fluorkohlenstoff  $CF_4$  aus Tetrachloräthylen dar.

Die Art der Fluoroformgewinnung nach MESLANS<sup>5</sup> zeigt aber manche Mängel. Die Umsetzung des Fluorsilbers mit Jodoform schreitet, wenn einmal eingeleitet, unter starker eigener Erhitzung rasch fort, so dass das Chloroform in wenigen Augenblicken verdampft und das Jodoform teils fortblüht, teils allerhand verunreinigende Zersetzungsprodukte liefert bis herab zum freien Jod. Bei sehr kleinen in Arbeit genommenen Mengen kann man die flüssigen und festen Zersetzungsprodukte durch eine unverhältnismässig grosse Kühlfläche hinter der mit einer Kältemischung beschickten Kühlwanne zurückhalten, dagegen sind die letzten Anteile an Chloroform und Fluorojodoform selbst nicht durch nachheriges Schütteln mit trockenem Kautschuk zu entfernen. Erschwerend wirkt bei der Reinigung des Fluoroformes ferner seine grosse Aufnahmefähigkeit für riechende Substanzen, wie Ammoniak, Chloroform, Fluorojodoform u. s. w., die noch nach sorgfältiger Reinigung des Gases schon durch den Geruch deutlich nachweisbar sind.

Das von VALENTINER und SCHWARZ<sup>6</sup> herrührende Verfahren liefert aber jetzt einen so gleichmässigen langsamen Strom von Fluoroformgas, dass seiner Verwendung zu Reaktionen aller Art nichts mehr im Wege steht.

<sup>1</sup> B. 18. 1993. — <sup>2</sup> Cr. 107. 260. u. 1155. — <sup>3</sup> Cr. 110. 717.

<sup>4</sup> Cr. 110. 1202. — <sup>5</sup> B. Par. 23. 2. 37. — <sup>6</sup> D. R.-P. 105916.

Je 1 kg Jodoform und Fluorsilber werden innig mit Sand gemischt in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei ca. 40° beginnt die Reaktion und schreitet ganz allmählich fort, ohne durch äußere Wärmezufuhr unterstützt zu werden. Das freiwerdende Fluor geht zunächst durch ein mit Alkohol beschicktes System von Waschflaschen, wo es vom Jodoformgeruch und sonstigen Jodverbindungen befreit wird und wird dann zur Reinigung von etwa vorhandenem Kohlenoxyd, wie MESLANS, in ein mit Kupferchlorür gefülltes zweites Waschsyst. Aus diesem tritt das Fluoroform chemisch rein aus, und wird über Wasser aufgefangen. Die Umsetzung verläuft fast quantitativ. Auch ist die Arbeiten ungefährlich, weil die Möglichkeit des Verstopfens von Röhren durch fortsublimierendes Jodoform, wie es beim älteren Verfahren vorkommen kann, hier wegfällt.

### Fluorwasserstoffsäure.

Die vollkommene Indifferenz der wässrigen Fluorwasserstoffsäure gegenüber vielen organischen Verbindungen zeigte STÄDELER,<sup>1</sup> von dem auch der Vorschlag zu ihrer Aufbewahrung in Guttaperchaflaschen herrührt. Sie nimmt aus diesen aber manches namentlich Eisenoxyd auf. Doch fällt dieser Übelstand nach BENEDIKT<sup>2</sup> fort, wenn die Flaschen aus reinem Kautschuk gummi hergestellt werden.

REINSCH<sup>3</sup> warnt schon vor der heftigen Einwirkung der fluorwasserstoffhaltigen organischen Flüssigkeiten auf die Haut, die namentlich unter den Nägeln kaum erträgliche langandauernde Schmerzen verursacht, die erst durch Eiskühlung mildern konnte.

Bereits im Jahre 1840 versuchte er durch Einleiten von Fluorwasserstoffgas in absoluten Alkohol Fluoräthyl darzustellen, vermochte aber die gasförmige Verbindung nicht zu charakterisieren.

Später fand man dann, daß die Fluorwasserstoffsäure wie die anderen Halogenwasserstoffsäuren Diazoverbindungen in fluorierte Körper überführt. Wenn auch die Methode scheinbar durch die bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren gesammelten Erfahrungen gegeben war, so sind trotzdem also neuerdings durch VALENTINER und SCHWARZ hier wirkliche Erfolge erzielt worden. Mit wie unerfreulichen Ergebnissen man bis dahin nach diesem Verfahren gearbeitet hat, ergibt sich aus dem folgenden, dem man mancher Fingerzeig wird entnehmen können, wie ähnliche Klippen zu umschiffen sind.

PATERNO und OLIVERI stellten durch besondere Untersuchungen fest, daß man fluorierte Kohlenwasserstoffe durch Zerlegung der Salze von Diazoverbindungen mit Fluorwasserstoffsäure überhaupt nicht erhalten könne.

LENZ<sup>4</sup> stellte durch Kochen der Diazobenzolsulfosäure mit ihr die Fluorbenzolsulfosäure  $C_6H_4FISO_3H$  dar.

Ebenso erhielt MAUZELIUS<sup>5</sup> durch Eintragen von  $\alpha$ -Diazonaphtalinsulfosäure in erwärmte 50prozentige Flußsäure die Fluornaphtalinsulfosäure.

EKBOM und MAUZELIUS<sup>6</sup> erhielten Fluornaphtalin  $C_{10}H_7F$ , als sie  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin in einer Platinschale in starker Flußsäure lösten, u

<sup>1</sup> Ann. 87. 137. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1891. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 1. 19. 314. — <sup>4</sup> B. 12. 5

<sup>5</sup> B. 22. 1844. — <sup>6</sup> B. 22. 1846.

ne mehr als zur Diazotierung genügende Menge in wenig Wasser gelöst, Kaliumnitrits setzen. Neben teerigen Produkten bildet sich unter Gasentwicklung Fluornaphtalin, welches sie nach Neutralisation mit Natriumkarbonat und Behandlung mit Natronlauge zur Trennung von Naphtalin mit Wasserdämpfen übertrieben.

SCHMITT und GEHREL<sup>1</sup> haben dann durch Zerlegen von jedesmal 10 g Diazoamidosäure mit 200 ccm stark rauchender Flußsäure in einer offenen Platinschale nach der Gleichung



Salzsaures Naphtalinsäure erhalten. Auch sie warnen vor den Schmerzen in den Gelenken, die sie dadurch milderten, daß sie diese von Zeit zu Zeit in Natronlauge badeten.

Wegen der ungenügenden Resultate, die auf diese Art erzielt wurden, hat dann WALLACH<sup>2</sup> eine andere Methode der Verarbeitung der Diazoverbindungen vorgeschlagen. Er fand, daß, wenn auch Salze anorganischer Basen der Diazoverbindungen nicht brauchbar sind, doch deren Piperidinverbindungen, also Salze mit organischer Base, gute Resultate geben, indem man auf diesem Wege die Fluorverbindungen leicht und in reichlicher Menge erhalten lassen.

Vermischt man z. B. eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer Piperidinlösung, so erhält man quantitativ Benzoldiazopiperidid. Gießt man die lufttrockene zerriebene Verbindung mit konzentrierter Flußsäure, so tritt bald stürmische Reaktion ein, und nach der Gleichung



entsteht sich Fluorbenzol nebst flußssaurem Piperidin und Stickstoff. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Fluorbenzols ist ein mit guter Kältemischung umgebener Schlangenkühler zu verwenden, dessen Ende durch eine Glasröhre in Quecksilber taucht, und wegen der heftigen Einwirkung verarbeitet man nicht mehr als 10 g Benzoldiazopiperidid auf einmal, die mit 20—30 ccm Flußsäure übergossen werden.

VALENTINER und SCHWARZ<sup>3</sup> haben dann ausführlich die Gründe dargestellt, aus denen alle vorbeschriebenen Verfahren der Fluorierung höchstens geringe Mengen fluorierter Körper, wie sie für Laboratoriumszwecke ausreichen, in Betracht kommen können. Das brauchbarste von ihnen ist noch die WALLACHSche, das also auf der Zersetzung der getrockneten Diazopiperididverbindungen mit Flußsäure beruht. Will man über die Grenze eines Laboratoriumsversuches hinausgehen, so erweist sich aber auch dieses Verfahren als nicht ausführbar. Mehr als 10—15 g der Diazopiperididverbindung auf einmal in Reaktion zu bringen, ist nicht möglich, da die Zersetzung äußerst stürmisch, explosionsartig verläuft und nur in geschlossenen, unter Druck stehenden Gefäßen vorgenommen werden kann. Es würde bei der Vorsicht, mit welcher man arbeiten muß, über eine Woche Zeit notwendig sein, um ein einziges Kilogramm einer Fluorverbindung nach obigem Verfahren zu fabrizieren.

Betrachtet man weiter die Methode von EKBOM und MAUZELIUS, so hat man also fluorwasserstoffsäures Naphtylamin mit Kaliumnitrit in offener Platin-

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 1. 395. — <sup>2</sup> Ann. 235. 258. — <sup>3</sup> D. R.-P. 96153.

schale zu erhitzen und erhält unter starker Gasentwicklung Fluornaphthalin. Fasst man die praktische Ausführung dieser Methode ins Auge, so findet man hier eigentlich alle Bedingungen erfüllt, die das Scheitern dieses Fluorierungsverfahrens von vornherein garantieren. Denn nur gemässigte Reaktionsarbeiten in geschlossenen Gefässen, wenig Hitze und möglichste Verdünnung sind die hauptsächlichsten Faktoren, mit denen man bei der grossen Flüchtigkeit der fluorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu einem brauchbaren Fluorierungsverfahren zu gelangen hoffen kann. Nach der Erfahrung MAUZELIUSschen Methode in geschlossenen Gefässen zu arbeiten ist unmöglich, da ein unbezwingbares Schäumen auftritt, wodurch die Reaktion zugesetzt und die Apparate durch den sich steigenden Druck zertrümmert werden.

VALENTINER und SCHWARZ stellten aber nunmehr fest, dass Diazochloride in wässriger Lösung direkt zur Herstellung von im Kern fluorierten Verbindungen verwendet werden können, was man, wie aus den vorangehenden mitgeteilten Methoden ersichtlich, bis dahin für nicht recht möglich gehalten zu haben scheint. Damit ist jetzt ein Weg gebahnt, auf dem man leicht in kürzester Zeit organische Fluorverbindungen in beliebig grossen Quantitäten erhalten kann. Das Verfahren beruht somit auf der Zersetzung wässriger Diazochloridlösung mit Flußsäure, entspricht also dem Arbeitsverfahren mit der Jodwasserstoffsäure unter gleichen Verhältnissen. Die bei den früheren Methoden zur Darstellung von Fluorverbindungen auftretende unkontrollierte Zersetzung der betreffenden Diazoverbindungen wird durch die wässrige Verdünnung dermaßen gemildert, dass selbst bei Chargen von bis 20 kg der Zerfall allmählich und absolut ruhig verläuft. Die praktische Ausführung gestaltet sich darnach beispielsweise wie folgt:

10 kg Anilin werden in ein Gemisch von 32,5 kg Salzsäure und 20 kg Wasser unter gutem Umschütteln eingetragen und die gut abgekühlte Lösung des salzsauren Anilins wird mit 7,53 kg Nitrit diazotiert. Die Diazochloridlösung wird darauf zusammen mit 20 kg Flußsäure in einen doppelwandigen Kessel gebracht, der mit Kugelkühler und einem Rohr versehen ist, welches zwei hintereinander folgende in Eis stehende Wasserbehälter führt. Man erwärmt nun den Kessel vorsichtig, bis die Reaktion unter Stickstoffentwicklung beginnt, und steigert die Hitze erst gegen Ende der Reaktion.

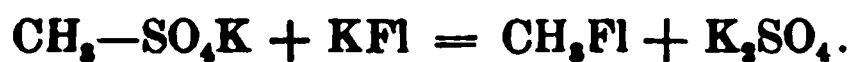
Steigen keine Stickstoffblasen im vorgelegten Wassercylinder mehr auf, so ist der Prozess beendet. Das Reaktionsgemisch wird darauf neutralisiert, das gebildete Öl abgehoben, durch Wasserdampf übergetrieben und durch fraktionierte Destillation vollkommen gereinigt. Die grösste Menge des gebildeten Fluorbenzols findet sich gewöhnlich im letzten Vorlagegefässe, ist bereits so rein, dass sie direkt beim Siedepunkt 85° überdestilliert werden kann.

Als anderes Beispiel diene, dass man zur Darstellung von Difluordiphenyl 9,2 kg Benzidin mit einer Mischung von 13,8 kg konzentrierter Salzsäure und 20 kg Wasser versetzt, und die abgekühlte Masse mit 7 kg Natriumnitrit diazotiert. Die klare Lösung des entstandenen Tetrazochlorides wird hierauf in heisse Flußsäure eingetragen, und nach beendeter Reaktion Difluordiphenyl mit Wasserdämpfen übergetrieben, es bildet Blättchen. Schmelzpunkt 87°.



### Flusssaures Kalium.

UMAS<sup>1</sup> erhielt beim Erwärmen von methylschwefelsaurem Kalium mit Kalium Methylfluorid



REMY<sup>2</sup> hat dann das gasförmige Fluormethyl und Fluoräthyl durch Reaktion von ätherschwefelsaurem Kalium mit saurem flusssaurem Kalium stellt



Die Umsetzung verläuft jedenfalls komplizierter als diese Gleichung zeigt, denn als SEUBERT<sup>3</sup> Fluoräthyl nach dieser Methode darstellte, mußte er von der bis zu 25% beigemischten Kohlensäure durch Ätzkali befreien. BORODINE<sup>4</sup> destillierte Benzoylchlorid mit dem sauren Kaliumsalz aus einer Platinretorte und erhielt so das Benzoylfluorid als eine bei 161° siedende Flüssigkeit, die wenig angreifende Flüssigkeit.

Im vorangehenden finden wir genauere Angaben über:

Methylfluorid S. 425.	Fluorbenzoesäure S. 423.	Fluornaphtalin S. 422.
Fluorbenzoesäure S. 421.	Fluorbenzol S. 423.	Fluornaphtalinsulfosäure S. 422.
Fluordiphenyl S. 424.	Fluorbenzolsulfosäure S. 422.	Fluoroform S. 421.
Fluoräthyl S. 421. 425.	Fluorkohlenstoff S. 421.	Methylenfluorid S. 421.
	Fluormethyl S. 425.	

## Die Austauschbarkeit der Halogene in den Verbindungen und die Darstellung gemischt halogenisierter Körper.

meines über die Einwirkung fremder Halogene auf bereits halogenisierte Körper. Austauschbarkeit der Halogenatome und ihr verschiedenes Verhalten auch je nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind.

n- und chlorhaltige Verbindungen.

n- und jodhaltige Verbindungen.

n- und jodhaltige Verbindungen.

Über das Allgemeinverhalten von halogenisierten Körpern gegen fremdes Halogen weiß man etwa folgendes (siehe auch Seite 324).

Die Einwirkung von Brom und Chlor auf Jodverbindungen in der Homologienreihe verläuft gleichartig. Beide verdrängen das Jod, während andererseits Brom durch Chlor<sup>5</sup> nicht verdrängt wird. Weiter zeigt die Bildung der Jodchloride in der aromatischen Reihe, daß das Chlor hier das Jod zu-

<sup>1</sup> Ann. 15. 59. — <sup>2</sup> Cr. 38. 393. — <sup>3</sup> B. 18. 2646.

<sup>4</sup> Repert. de chim. 1862. 336. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 34. 104.

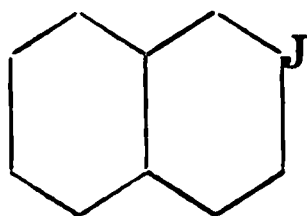


nächst nicht verdrängt. VICTOR MEYER ließ hierauf durch HINTZ<sup>1</sup> Frage entscheiden, wie sich in dieser Reihe das Brom verhält, da es Jodidchloriden analoge Verbindungen nicht bildet.

Es zeigte sich, daß es auf aromatische Jodverbindungen im allgemeinen glatt substituierend wirkt, ohne, wie in der Fettreihe, Jod zu verdrängen, aber auch ohne, wie Chlor in der aromatischen Reihe, Additionsprodukte zu bilden.

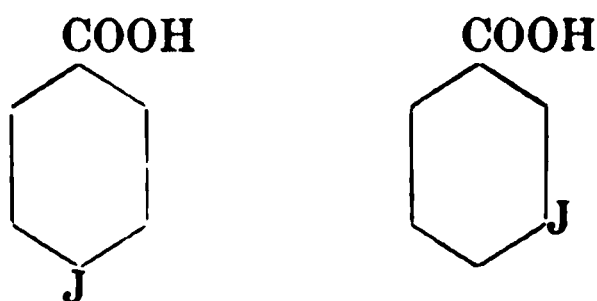
Bei allen Jodverbindungen, bei welchen eine, den Brom eintritt günstige Stelle offen ist, tritt die Bromierung leicht ein und liefert ein einheitliches Jodbromprodukt, z. B. beim Jodbenzol,  $\alpha$ -Jodnaphtalin u.

Sind mehrere solcher Stellen frei, so geht die Reaktion stürmisch von statten, und es bildet sich dabei ein Gemenge der möglichen Isomeren, wie das  $\beta$ -Jodnaphtalin

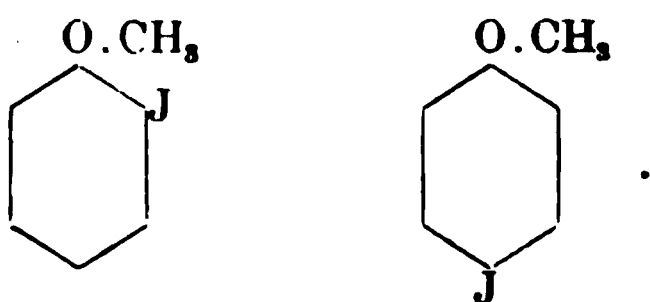


nachgewiesen wurde.

Wenn kein begünstigter Ort unbesetzt ist, so tritt entweder das Brom nur sehr unvollständig ein, wie bei dem p-Jodtoluol, oder es verdrängt das Jod unter geeigneten Bedingungen das Jod aus der Verbindung, wie bei der p-m-Jodbenzoesäure



Dazwischen stehen solche Körper, bei welchen je nach den Bedingungen das Brom sich substituiert oder das Jod austreibt, wie bei dem o- und p-Jodanisol



Auch Chlor kann, wenn die Substitutionsfähigkeit der Substanz genügend groß ist, neben Jod und Brom eintreten, wobei dann in geordnetem Maße ein Jodidchlorid gebildet wird, wie bei dem m-Jodanisol, welches ein Chlorbromjodanisol  $C_6H_2.ClBrJ.OCH_3$  liefert.

## Die Austauschbarkeit der Halogene und ihr verschiedenes Verhalten je nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind.

In sehr vielen Fällen pflegt man, betreffs späterer Austauschbarkeit, in den betreffenden Körpern vorhandenen Halogenatome als gleich geeignet für diesen Zweck gegen in entsprechende Reaktion gebrachte Gruppen zusehen, und so z. B. zwischen Bromäthyl und Jodäthyl wenig Unterschied

<sup>1</sup> B. 29. 1404.

nachen, während der niedrige Siedepunkt des Chloräthyls  $12^{\circ}$  im Laboratorium meist als störend angesehen wird, und es deshalb weniger beliebt ist.

Aber eine alkoholische Lösung von Chloräthyl wird z. B. selbst beim Erhitzen mit Silbernitratlösung nicht verändert, während Bromäthyl unter denselben Umständen Salpetersäureäthylester nebst Bromsilber liefert.

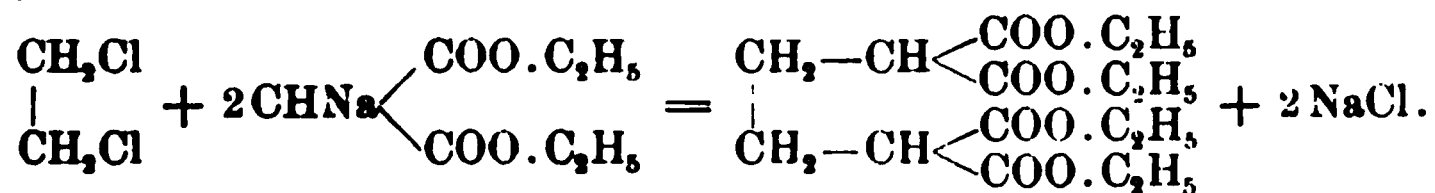
FISCHER<sup>1</sup> fand, daß ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jodäthyl sich nach einiger Zeit von selbst erwärmt, und die Einwirkung in größeren Mengen so heftig wird, daß die ganze Masse unter explosionsartiger Gasentwicklung sich zersetzt. Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Base und Bromäthyl aber am Rückflusskühler wird die Reaktion ohne Gefahr in wenigen Stunden zu Ende geführt, und nach beendeter Reaktion erstarrt die Lösung zu einem Magma von Krystallen.

V. MEYER<sup>2</sup> teilt mit, daß beim Propylieren des Benzylcyanids Brompropyl gar nicht, Jodpropyl dagegen sehr leicht alkylierend auf das Benzylcyanid einwirkt.

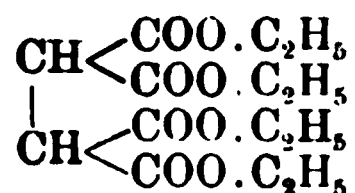
VICTOR MEYER<sup>3</sup> fand weiter im Laufe der zahlreichen Synthesen mit Hilfe verschiedener Halogenverbindungen, die er bei seinen Untersuchungen über die chemische Natur organischer Radikale und die Existenz wahrer Nitrosokörper führte, daß der Chloressigester sich zuweilen gänzlich verschieden vom Brom- und Jodessigester verhält. Das zeigte sich deutlich in seinem Verhalten gegen Desoxybenzoin, mit welchem dieser so unregelmäßig und wenig reagiert, daß er nach lange fortgesetzten Versuchen schon anfangs die Reaktionsfähigkeit des Restes  $\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  in das Desoxybenzoin zu bezweifeln, bis er fand, daß die Reaktion in völlig glatter Weise mit Brom- oder Jodessigester durchgeführt werden kann. Ähnliche Beobachtungen hat schon früher E. v. MEYER<sup>4</sup> bei Synthesen mit Bromessigester gemacht. V. MEYER überraschte die Thatsache besonders deshalb, weil es nach seinen Erfahrungen bei den Synthesen mit Malon- und Acetessigester meist ziemlich gleichgültig war, welches der drei Halogene in Reaktion gebracht wird.

BISCHOFF<sup>5</sup> fand, daß man zu verschiedenen Produkten kommt, je nachdem man auf ein Molekül Natriummalonsäureester ein Molekül Tetrachloräthan oder Tetrajodäthan wirken läßt.

Äthylenchlorid und Natriummalonsäureester<sup>6</sup> liefern Butantetrakarbonäureester



Äthylenbromid giebt weit schlechtere Ausbeuten, während Äthylenjodid schon mit dem Natriummalonsäureester schon in Kälte lebhaft unter Entweichen von Äthylen und Bildung von Acetylentetrakarbonsäureester

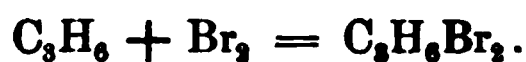


Metzt.

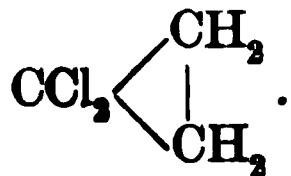
<sup>1</sup> B. 9. 885. — <sup>2</sup> Ann. 250. 153. — <sup>3</sup> B. 21. 1292.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 19. 487. — <sup>5</sup> B. 28. 2832. — <sup>6</sup> J. pr. Ch. 2. 45. 479.

Das Trimethylen  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$  verbindet sich mit Brom langsam  
Additionsprodukt Trimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ .



Chlor wirkt dagegen im Sonnenlicht explosionsartig ein und im zerstreuten Tageslicht sogleich das Substitutionsprodukt Dichlortrin



Zum Trimethylenchlorobromid, von dem wir hernach noch hören, kann natürlich auf diesem Wege überhaupt kaum kommen. Man erhält wichtige Verbindung aber durch Einwirkung von Quecksilberchlorid methylenbromid oder durch Addition von Bromwasserstoffsäure an chlorid (siehe also weiterhin).

Vielleicht ist das Verhältnis von Jodmethyl zu Jodäthyl ein ähnliches wie das zwischen Methylalkohol und Äthylalkohol. Es kann doch Zweifel unterliegen, daß ersterer für viele Zwecke brauchbarer als letzter z. B. schon hinsichtlich der Lösungsfähigkeit für in Reaktion zu bringende anorganische Salze, worüber wir im allgemeinen Teil ausführlicheres hören so mag auch Jodmethyl manches ermöglichen, wenn Jodäthyl nicht zu führen will.

Die Anfangsglieder der Gruppen nehmen ja oft eine Art von Anstellung ein. Denken wir z. B. an die Ameisensäure im Verhältnis zu Essigsäure von denen die erstere doch ebensowohl Aldehyd wie  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{O}$

$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$ , und ebensogut Oxyformaldehyd heißen könnte, während die

mit einem Aldehyd nichts mehr zu thun hat.  $\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ .

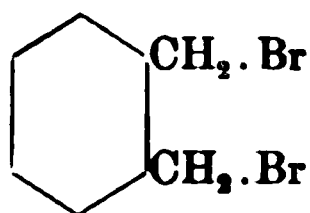
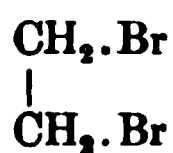
So ist es auch bekannt, daß Vinylbromid<sup>1</sup>  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ , also das Glied einer Reihe, mit seinem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sehr verschieden von anderen Alkylhalogeniden und in der Regel in anderem Sinne zu verhalten während Äthyljodid  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{J}$  bei vielen Reaktionen durch Allyljodid  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$  trotz dessen ebenfalls doppelt gebundenem Kohlenstoff ersetzt werden kann, ohne daß die Reaktionen anders verlaufen. Das wird Allyljodid im allgemeinen dem Vinylbromid vorzuziehen sein.

Alkylierungen verlaufen nun einmal erfahrungsgemäß oft bei Verwendung von Jodmethyl glatt und rasch, dagegen bei Verwendung von Halogenäthyl, propyl u. s. w. weniger glatt und vollständig. Ganz besonders fallen Thatsachen bei der Alkylierung des Trimethyltrimethylentrisulfons in die Augen, welches nach BAUMANN und FROMM<sup>2</sup> durch Jodmethyl und Kalilauge in der Kälte quantitativ in sein trimethyliertes Derivat übergeführt wird

<sup>1</sup> B. 29. 693. — <sup>2</sup> B. 22. 2608.

dieselbe Substanz durch Jodäthyl oder Jodallyl und Kalilauge selbst bei Anwendung von Wärme nur zum Teil alkyliert und durch kohlenstoffreichere Radikale der aliphatischen Reihe gar nicht substituiert werden kann. Nimmt man hier die Reaktionsfähigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Radikale an, so gilt das nach FROMM<sup>1</sup> in diesem Falle, dem aber viele ähneln mögen, nur für die aliphatische, nicht für die aromatische Reihe, denn Benzylchlorid —CH<sub>2</sub>Cl (Phenylmethylchlorid) nähert sich in seinem Verhalten am ehesten dem Methylchlorid. Alkylierungen verlaufen bei Verwendung von Benzylchlorid nach ihm meist glatt und quantitativ. Sicher ist jedoch, wie bei der Estergewinnung aus Salzen und Halogenalkyl sehen werden, daß Benzyljodid dem Benzylchlorid an Umsetzungsfähigkeit wiederum weit überlegen ist, worauf gleich hier hinzuweisen nicht unterlassen werden soll.

Was hier FROMM vom Verhältnis der Reaktionsfähigkeit des Benzylchlorids zum Methylchlorid sagt, scheint ganz allgemein gültig zu sein, d. h. je länger gerade Kohlenstoffketten mit wachsender Länge immer schwerer das Kohlenstoffatom belasten, es immer weniger beweglich machen, scheinen die, sozusagen geschlossenen Ganze, seitwärts stehenden Ringe diesen Einfluss nicht auszuüben, sind doch Äthylenbromid und o-Xylylenbromid



als gleich zu erachtender Reaktionsfähigkeit.

Weiteres über das verschiedene Verhalten, verschieden halogenisierter Verbindungen finden wir noch im Abschnitt über Esterbildung, siehe deshalb auch dort.

Aus dem vorangehenden ersehen wir, daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit der einzelnen Halogene sich somit auch in den organischen halogenierten Verbindungen erhält, d. h. auch hier zum Vorschein kommt. Damit kommen wir nun auf das eigentliche Thema dieses Abschnittes, nämlich die Vorteile, die es bieten kann, gemischt halogenisierte Körper herzustellen, bei denen man hernach das eine Halogenatom, nämlich das leichter ersetzende, durch eine Gruppe ersetzen kann, ohne daß schon das andere Halogenatom mit in Wirksamkeit tritt, welches dann seinerseits später unter anderen Bedingungen gegen eine weitere Gruppe ausgetauscht wird.

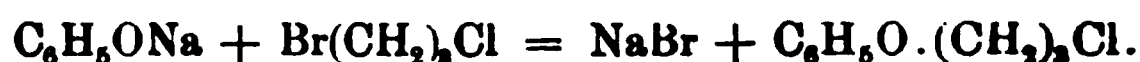
Von HENRY<sup>2</sup> liegen z. B. ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern vor. Weiter sei hier auch an die Synthese des Taurins mittels Äthylenchlorobromids<sup>3</sup> durch JAMES erinnert. Bei dieser wird erst das Brom ersetzt, und der so erhaltene Chlorkörper hernach ins Taurin übergeführt.

Ausführlicher seien die Anfangsreaktionen der so übersichtlichen Synthese des Piperidins durch GABRIEL<sup>4</sup> hier wiedergegeben, die auf der Verwendung von Trimethylenchlorobromid beruht.

<sup>1</sup> B. 28. 1302. — <sup>2</sup> B. 16. 1366. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 20. 351.

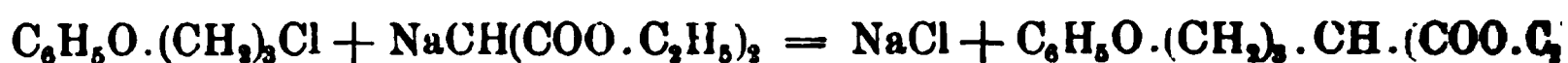
<sup>4</sup> B. 25. 418.

Er ging vom Phenolnatrium aus, das er sich aus Natriumalkohol Phenol bilden liefs, und liefs auf dieses in der absolut alkoholischen I Trimethylenchlorobromid wirken



So kam er, indem nur das Bromatom mit dem Natrium reagiert, das Chloratom sich aber an der Reaktion nicht beteiligt, zum  $\gamma$ -Chlorpropylphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

Auf diesen Ester liefs er jetzt Natriummalonsäureester wiederum in absolutem Alkohol einwirken



und erhielt den  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester in einer sehr reichlichen Ausbeute, indem also erst bei dieser zweiten Reaktion das Chloratom des ursprünglichen Trimethylenchlorobromids ausgetauscht wurde. Durch Verseifung kam er von diesem aus zur freien  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \cdot (\text{COOH})_2$ , welche beim Erhitzen leicht einmal Kohlenstoff verliert, wie das ja alle Säuren thun, bei denen 2 Karboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom sitzen. Das führt zur  $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Die weitere Fortführung der Synthese ist, wie nicht in den Rahmen des Buches fallend, hier nicht wiedergegeben.

Wir gehen nunmehr zur Darstellung gemischt halogenisierter Körper über, welche wir in folgender Reihenfolge betrachten wollen:

Brom- und chlorhaltige Verbindungen

Brom- und jodhaltige Verbindungen

Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

### Brom- und chlorhaltige Verbindungen.

Ganz allgemein muß man zu Brom und Chlor enthaltenden Körpern durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte chlorhaltige Verbindungen und von Chlor oder Chlorwasserstoff an ungesättigte bromhaltige Verbindungen kommen.

SIMPSON<sup>1</sup> bereitet sich eine Chlorbromlösung in der Weise, daß er Brom in 120 g einer Mischung von gleichen Raumteilen starker unterchloriger Säure und Wasser löst, und in diese mit Eis gekühlte Lösung Chlor zur Sättigung leitet. Läßt man in die so bereitete Lösung Äthylengas einströmen, so erhält man Chlorbromäthylen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ .

JAMES<sup>2</sup> löste 200 g Brom in 1 kg eines Gemisches von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser und leitete unter Kühlen mit Eis Chlor bis zur Sättigung ein; dann wurde Äthylen eingeleitet, und das abgeschiedene Chloräthylen durch Destillation gereinigt; es wurden 140 g Äthylenchlorobromid erhalten.

Läßt man Allylbromid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  einige Tage mit der Lösung stehen, so erhält man Chlordibromallyl  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}$ . Geht man hierbei vom Allylchlorid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  aus, so kommt man zum Dichlorbromallyl  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$ .

<sup>1</sup> J. B. 1878. 413. — <sup>2</sup> B. 16. 79.

SOUL<sup>1</sup> kam zum Trimethylenchlorobromid, als er Allylchlorid mit bei-  
 esättigter Bromwasserstoffsäure 7 bis 8 Stunden auf 100° erhitze.  
 etzung war in dieser Zeit aber noch keine vollständige geworden.  
 erte Destillation lieferte es rein:



SNER<sup>2</sup> brachte Äthylenbromid im molekularen Verhältnis mit Antimon-  
 rid zusammen. Nach kurzer Zeit beginnt eine Reaktion, die nach  
 m Erwärmen bald beendet ist. Er goss dann das Gemisch in  
 erte Salzsäure, die die Antimonverbindungen in Lösung hält, und  
 und rektifizierte das abgeschiedene Öl, welches sich als symme-  
 Äthylenchlorobromid erwies:



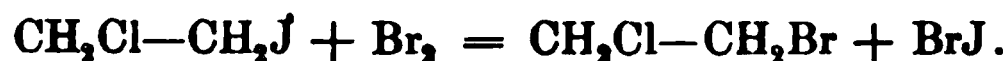
EDEL und SILVA<sup>3</sup> kamen, indem sie auf das Propylenbromid  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br Quecksilberchlorid HgCl<sub>2</sub> wirken ließen, zum Trime-  
 robromid CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br, welches wohl die beste Darstellung  
 sein wird.

st man zu 20 g Acetylenchlorojodid, welche sich unter Wasser be-  
 3 g Brom langsam fließen, so erhält man nach PLIMPTON<sup>4</sup>



chlorobromid.

RY<sup>5</sup> liefs auf Äthylenchlorojodid einen großen Überschufs von Brom  
 Dreifache der Theorie einwirken, weil bei geringeren Mengen die Um-  
 nicht quantitativ ist. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten erhitzt  
 fast zum Sieden. Trotzdem findet keine Bromwasserstoffentwicklung  
 d man erhält durch fraktionierte Destillation Äthylenbromochlorid.



ier Weise wirkt das Brom auf Chlorjodpropylalkohol C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClJ.OH  
 eht dadurch in Chlorbrompropylalkohol über.

ZEL<sup>6</sup> liefs Chloräthyl mit dem nötigen Brom in zugeschmolzenen  
 rochenlang im Sonnenlicht stehen. Es hatte sich Chlordibromäthan  
 JBr<sub>2</sub> gebildet. Daneben waren aber auch CH<sub>2</sub>Br-CHClBr sowie  
 ers substituierte Äthane entstanden.

Körpern der aromatischen Reihe wird man ganz allgemein die ge-  
 Nitrokörper in Chlorbromkörper überführen können, indem man sie  
 Körpern reduziert, diese diazotiert und mit Kupferbromür behandelt.  
 wird man gebromte Nitrokörper durch schließliche Behandlung mit  
 lorür in Chlorbromkörper verwandeln können.

der Beständigkeit der aromatischen Verbindungen wird man auch  
 Körper direkt mit Brom, gebromte Körper direkt mit Chlor be-  
 können. So erhält man nach WILLGERODT<sup>7</sup> Chlorbromxylol C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.  
 H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wenn man zu 10 g Chlor-p-Xylol etwas Eisenfeile fügt und

<sup>1</sup> 1874. 498. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 13. 421. — <sup>3</sup> J. B. 1874. 498.

<sup>4</sup> J. 41. 393. — <sup>5</sup> B. Par. 42. 263. — <sup>6</sup> Ann. 195. 196.

<sup>7</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 403.

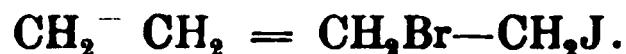
dann 10 g Brom einträgt. Leitet man in die eisessigsäure Lösung 3,5-Dibromanilin nach LANGER<sup>1</sup> die genügende Chlormenge, so erhält man 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromanilin  $C_6Cl_3Br_2.NH_2$ . Man kann dann z. B. in der Diazoreaktion den Amidorest gegen Wasserstoff austauschen, und so Trichlordibrombenzol kommen.

JUVALTA<sup>2</sup> kommt folgender Art zum Dichlordibromphtalsäureanhydrid. Die Gründe für diese Art des Arbeitens haben wir bei seiner Darstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids mitgeteilt.

10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid werden in 50 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60% Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60° erwärmt allmählich mit 15 kg Brom versetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt so, wie es beim JUVALTASchen Verfahren für die Darstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids angegeben ist. Auch dieses Dichlordibromphtalsäureanhydrid sublimiert unzersetzt in Nadeln.

### Brom- und jodhaltige Verbindungen.

SIMPSON<sup>3</sup> bereitet sich Bromjod durch Eintragen von mehr als ein Mol. Brom in ein mit der sechsfachen Menge Wasser vermischtes Äthylen. Die wässrige Bromlösung wird unter äußerlicher Kühlung während des Eintragens von Jod tüchtig umgerührt. Die erhaltene schwache Lösung wird durch Absetzen und Dekantieren vom ungelösten Jod getrennt. Leitet man in diese Lösung Äthylen, so scheidet sich ein Öl ab, welches als Bromjodäthylen  $C_2H_4BrJ$  erweist



Wird in gleicher Weise Propylen eingeleitet, so erhält man Bromjodpropylen  $C_3H_6BrJ$ .

LAGERMARCK<sup>4</sup> kam zum Äthylidenbromojodid  $CH_3-CHBrJ$  schließlich folgender Art. Schon PFAUNDLER und REBOUL hatten die Verbindung als Produkt der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in der Kälte auf Bromäthylen dargestellt. Er fand aber, daß die Verbindung viel leichter erhalten wird, wenn man anstatt wässriger Jodwasserstoffsäure das wasserfreie Gas auf Vinyl  $CH_2=CHBr$  wirken läßt. Die Reaktion geht jedoch nicht vor, wenn man einfach gasförmige Jodwasserstoffsäure und Bromvinyl in Gasgemisch durch ein mit Glasscherben gefülltes U-förmiges Rohr leitet. Selbst dieses in siedendem Wasser hängt, bilden sich nur Spuren der Verbindung. Wenn aber trockenes Jodwasserstoffgas längere Zeit unter Druck auf Bromvinyl einwirkt, tritt leicht Verbindung ein. Deshalb gab er eine abgewogene Menge Jodphosphor  $PJ_3$  in ein Einschmelzrohr, dann eine Kugel, die voll mit dem zu dessen Zersetzung nötigen Wasser gefüllt war. Ein Reagenzglas, in dem sich die berechnete Menge Vinylbromid befindet, schiebt man in das Rohr und schmilzt zu. Nunmehr kommt das Ganze in eine Kältemischung, die gefrierende Wasser sprengt die Kugel, und nach dem Herausnehmen der Kältemischung zerlegt das schmelzende Eis den Jodphosphor. Nach

<sup>1</sup> Ann. 215. 119. — <sup>2</sup> D. R.-P. 50177.

<sup>3</sup> B. 7. 131. — <sup>4</sup> B. 7. 912.



he ist aller Jodwasserstoff absorbiert, und man erhält sehr reines Äthylbromojodid



diese Art wurden mehrere hundert Gramm von ihm dargestellt.

Weiter erhielt REBOUL,<sup>1</sup> als er Vinylbromid  $\text{CH}_2\text{—CHBr}$  mit bei  $+4^\circ$  stiger Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  erhitzte, in kurzer Zeit Äthylenojodid  $\text{CH}_2\text{J—CH}_2\text{Br}$ .

HENRY<sup>2</sup> kommt zum Bromjodmethan  $\text{CH}_3\text{BrJ}$ , indem er Methylenjodid einer unzureichenden Menge Brom oder besser Bromjod behandelt, und Produkt durch fraktionierte Destillation reinigt. Es ist eine farblose, sehr schwere Flüssigkeit vom Siedepunkt  $139^\circ$ .

HIRTZ<sup>3</sup> fand, daß Brom in ähnlicher Weise auf Jodbenzol wirkt, wie Benzol. Er führte deshalb die Bromierung in gleicher Weise aus, und man so zum p-Jodbrombenzol.

Die Bromierung von p-Jodtoluol geht, wie er fand, nur sehr langsam vor sich. Es ist nötig, von Anfang an Halogenüberträger zuzufügen. Man erhält ein zwischen  $250$  und  $265^\circ$  nicht ganz unzersetzt siedendes Öl, das sich als Bromjodtoluol erwies.

Die Einwirkung von Brom auf m-Jodtoluol ist außerordentlich heftig. Es wurden daher keine Halogenüberträger benutzt, ja die Reaktion mußte durch Kühlen mit Eiswasser gemindert werden. Es resultierte ebenfalls ein m-Jodjodtoluol. Das o-Jodtoluol erwies sich hinsichtlich der Bromeinwirkung in zwischen der p- und m-Verbindung stehend. Es brauchte erst zum Schluß ein Halogenüberträger zugefügt zu werden. Auch hier bildete sich ein Jodbromtoluol.

Die Fortsetzung seiner Untersuchungen ergab, daß sich p-Jodbenzoesäure nicht bromieren läßt, sondern in p-Brombenzoesäure übergeht, ebenso verhielt sich m-Jodbenzoesäure, dagegen ergab o-Jodbenzoesäure, mit Brom auf  $180^\circ$  erhitzt, die 2-Jod-5-Brombenzoesäure.

BENEDIKT und SCHMIDT<sup>4</sup> erhielten durch Kochen von 1 Teil Tribromchloroglucin mit einer Lösung von 1 Teil Jodkalium in 15 Teilen Wasser Bromdijodphloroglucin  $\text{C}_6\text{BrJ}_2(\text{OH})_3$ .

Schließlich sei wieder darauf hingewiesen, daß, wenn man von bromhaltigen Diazokörpern ausgeht, die Jodwasserstoffsäure zu gemischt halogenierten Körpern führen wird.

Als SILBERSTEIN<sup>5</sup> z. B. eine wässrige Lösung des Tribromdiazobenzoltrats mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzte, schied sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung Tribromjodbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{J}$  aus.

### Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

Chlor und Jod gleichzeitig enthaltende Verbindungen wird man durch Addition von Chlor (Jod) oder Chlorwasserstoff (Jodwasserstoff) an Jod-(Chlor-)

<sup>1</sup> Ann. 155. 215. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 32. 431. — <sup>3</sup> B. 29. 1405.

<sup>4</sup> M. Ch. 4. 605. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 27. 119.

haltige ungesättigte Verbindungen erhalten können. Auch wird man durch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf chlorhaltige Diazoverbindungen zu erhalten können u. s. w.

Die meisten Chlor und Jod gleichzeitig enthaltenden Verbindungen werden aber mittels Chlorjod oder Chlorjodsäure erhalten.

SIMPSON,<sup>1</sup> der das Chlorjod zuerst zu Additionszwecken an ungesättigte Verbindungen benutzt hat, leitete Äthylengas in eine wässrige Chlorjodlösung, wobei sich das Additionsprodukt, das Äthylenchlorojodid  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{J}$ , als Öl am Boden abschied, welches fraktioniert wurde.

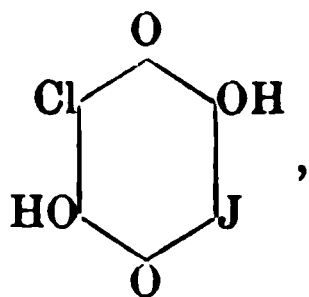
Nach SABANEJEFF<sup>2</sup> wird Acetylen von einer wässrigen Lösung von Chlorjod um so besser absorbiert, je konzentrierter diese ist. Doch geben konzentrierte Lösungen wiederum zur Entstehung gemischter Produkte Veranlassung, welche sich schwer trennen lassen. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren. Jodpulver wird mit dem sechsfachen Gewicht Wasser abgesehen und unter Abkühlen und Rühren Chlor bis zur völligen Sättigung geleitet, die Flüssigkeit sodann noch mit etwas Jod digeriert und von dem ungelöstem Rest abgesehen. Die Absorption des Acetylen erfolgt immer nur langsam, völlige Entfärbung tritt niemals ein. Das sich abscheidende Gas ergibt bei der Fraktionierung nach entsprechender Vorbehandlung etwas Acetylendichlorid und viel Acetylenchlorojodid. 300 g Jod lieferten nämlich 412 g Rohprodukt, aus denen 20 g Acetylendichlorid  $\text{CHCl}-\text{CHCl}$ , 250 g Acetylenchlorojodid vom Siedepunkte  $114-118^\circ$  und 70 g nicht destillierbares Produkt gewonnen wurden.

HOLAND<sup>3</sup> erhitzte 6,3 g Methylenchlorid mit 38 g Jod und 24 g Brom, was 4 Mol.  $\text{BrJ}$  entspricht, etwa 6 Wochen lang im Rohr bis auf  $180^\circ$ . Es hatte sich viel Jodwasserstoff gebildet. Durch Wasserdampfdestillation wurde ein Öl erhalten, dessen fraktionierte Destillation das bei  $131^\circ$  siedende Dichlorjodmethan  $\text{CHJCl}_2$  sowie das bei  $185^\circ$  übergehende zu Krystallen erstarrende Dichlordijodmethan  $\text{CJ}_2\text{Cl}_2$  ergab.

PATERNO und PERATONER<sup>4</sup> erhielten durch Erhitzen von Acetylenjod  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2$  mit 2 Teilen Quecksilberchlorid und Alkohol auf  $180-190^\circ$  während 10 Stunden und Destillieren des Produkts mit Wasserdampf Acetylenchlorojod  $\text{CHCl}-\text{CHJ}$ .

SCHLAGDENHAUFEN<sup>5</sup> fand, daß wenn man Jodoform  $\text{CHJ}_3$  mit ätherischer Quecksilberchloridlösung auf  $150^\circ$  erhitzt, man Chlorojodoform also Dichlorjodmethan  $\text{CHJCl}_2$  erhält.

KEHRMANN und TIESLER<sup>6</sup> erhielten Jodchlordioxychinon



indem sie die starkangesäuerte Lösung des Chlordioxychinons tropfenweise mit der im richtigen Verhältnis gemischten Lösung von Jodkalium und jod-

<sup>1</sup> Ann. 127. 372. — <sup>2</sup> Ann. 216. 264. — <sup>3</sup> Ann. 240. 233.

<sup>4</sup> J. B. 1890. 873. — <sup>5</sup> J. B. 1856. 576. — <sup>6</sup> J. pr. Ch. 2. 40. 487.

Chlorjodsalzsäure im Flüssigkeitsvolum berechnen. Die Versuche, aus der wässerigen Flüssigkeit an Zimtsäure  $C_6H_5-CH=CH-$  zuzulagern, führten nicht zum Ziel, da Umlagerungen eintraten. Dar- suchte er die Phenylchlorjodpropionsäure  $C_6H_5-CHCl-CHJ-$  (Chlorjodzimtsäure) unter Ausschluss von Wasser zu erhalten. Nach BERGER lässt sich die Chlorjodsalzsäure der wässerigen Lösung un- durch Äther entziehen. Diese ätherische Lösung führte dann zum chdem sie mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde darin eine etwas als die molekulare Menge Zimtsäure aufgelöst. Zunächst war keinerlei merkbar. Die Lösung wurde sodann im Exsikkator neben Schwefel- Kalihydrat verdunsten gelassen. In dem Masse als der Äther ver- schieden sich aus der gelben Flüssigkeit Krystalle aus, die sich aber ure erwiesen. Nachdem durch weiteres Verdunsten des Äthers der si dicker geworden war, begann sich Chlorwasserstoff zu entwickeln, zeitig die Bildung des Additionsproduktes. Nunmehr wurde jedesmal ne ätherische Lösung bis zur beginnenden Zersetzung der Chlorjod- abdestilliert, und dann erst Zimtsäure in feinstgepulverter Form in 1. Man lässt hernach unter der Gloke stehen, bis kein Chlorwasser- entweicht, löst das trockene Krystallmehl in Chloroform, füllt mit nd kommt so zur krystallisierten Phenylchlorjodpropionsäure, die längerer Berührung mit Wasser, beim Erwärmen mit ihm auf  $70^{\circ}$  Phenyljodmilchsäure  $C_6H_5-CH.OH-CHJ-COOH$  übergeht.

LAR<sup>3</sup> hat zuerst auf die Anlagerung des Chlorjods (Bromjods) an hingewiesen, und soll die Zahl der angelagerten Halogengruppen einen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden anzunehmen hat, entsprechen. Auch er stellte seine Chlorjod- einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure, oder eiten von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod her. Addition des Chloriods an Basen führt man beim Chinolin<sup>4</sup> z. B.

nitrit hinzugefügt, worauf durch den jodabscheidenden Einfluss der salpetrischen Säure eine klargelbe Lösung erzielt wird. Bei Zugabe einer salzsauren Lösung von 3,85 kg Chinolin erhält man das gleiche Additionsprodukt, das nach Auswaschen mit Wasser rein ist. Die entsprechenden Derivate liefern auch Chinolinchlormethylat und Tetrahydrochinolinchlormethylat.

Jodverbindungen, besonders o-Jodverbindungen der aromatischen Reihe addieren oft Chlor. So erhält man nach WILLGERODT,<sup>1</sup> wenn man 1 Teil Jodbenzol in 4 Teilen Chloroform löst, und Chlor durchleitet, das Additionsprodukt  $C_6H_5J.Cl_2$ , das Phenyljodidchlorid. o-Jodtoluol<sup>2</sup> liefert so  $C_6H_4H_3J.Cl_2$  Tolyljodidchlorid.

Löst oder verteilt man<sup>3</sup> 1 Teil o-Jodbenzoesäure in 20 Teilen Chloroform, so scheidet sich beim Einleiten von Chlor das Jodidchlorid dieser Säure  $Cl_2.C_6H_4J.COOH$  aus.

ASKENASY und v. MEYER<sup>4</sup>, leiteten Chlor 1 Stunde lang in eine gekühlte Lösung von 3 g o-Jodbenzoesäureester in 10 ccm Chloroform, es kamen so zum Jodidchlorid dieses Esters  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COO.C_2H_5 \\ J.Cl_2 \end{smallmatrix}$ .

Wir finden im vorangehenden näheres über:

<i>Acetylenchlorobromid</i> S. 431.	<i>Butantetrakarbonsäureester</i> S. 427.	<i>Jodbenzoesäure</i> S. 429.
<i>Allyljodid</i> S. 428.		<i>Jodbenzoesäurejodidchlorid</i> S. 436.
<i>Äthylenchlorobromid</i> S. 429. 430. 431.	<i>Chloräthyl</i> S. 427.	<i>Jodmethyl</i> S. 428.
<i>Äthylenbromid</i> S. 427. 429.	<i>Chlorbromäthylen</i> S. 430.	<i>Jodnaphtalin</i> S. 426.
<i>Äthylenchlorid</i> S. 429.	<i>Chlorbromjodanisol</i> S. 426.	<i>Jodpropyl</i> S. 427.
<i>Äthylenjodid</i> S. 427.	<i>Chlorbrompropylalkohol</i> S. 431.	<i>Jodtoluol</i> S. 426.
<i>Benzylochlorid</i> S. 429.	<i>Chlorbromxylol</i> S. 431.	<i>Phenylchlorjodpropion</i> S. 435.
<i>Benzyljodid</i> S. 429.	<i>Chlordibromäther</i> S. 431.	<i>Phenyljodmilchsäure</i> S. 435.
<i>Brombenzoesäure</i> S. 433.	<i>Chlordibromallyl</i> S. 430.	
<i>Bromdijodphloroglucin</i> S. 433.	<i>Chlorjodacetylen</i> S. 433. 434.	<i>Tetrachloräthan</i> S. 427.
<i>Bromjodäthylen</i> S. 432.	<i>Chlorjodäthylen</i> S. 433.	<i>Tetrajodäthan</i> S. 427.
<i>Bromjodäthylen</i> S. 432. 433.	<i>Chlorjodchinolin</i> S. 435.	<i>Trichlordibromanilin</i> S. 432.
<i>Bromjodäthyliden</i> S. 432.	<i>Chlorjoddioxychinon</i> S. 434.	<i>Tribromjodbenzol</i> S.
<i>Bromjodanisol</i> S. 426.	<i>Dichlorbromallyl</i> S. 430.	<i>Trimethylenbromid</i> S.
<i>Bromjodbenzoesäure</i> S. 432.	<i>Dichlordibromphtalsäure</i> S. 432.	<i>Trimethylenchlorobromid</i> S. 428. 429. 431.
<i>Bromjodbenzol</i> S. 433.	<i>Dichlordijodmethan</i> S. 434.	<i>Tolyljodidchlorid</i> S.
<i>Bromjodchloranisol</i> S. 426.	<i>Dichlorjodmethan</i> S. 434.	
<i>Bromjodmethan</i> S. 433.	<i>Dichlortrimethylen</i> S. 428.	<i>Vinylbromid</i> S. 428.
<i>Bromjodpropylen</i> S. 432.		<i>Xylilenbromid</i> S. 428.
<i>Bromjodpropylen</i> S. 432.	<i>Jodanisol</i> S. 426.	
<i>Bromjodtoluol</i> S. 433.	<i>Jodäthyl</i> S. 426. 428.	

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 33. 155. — <sup>2</sup> B. 26. 360. — <sup>3</sup> D. R.-P. 71346.

<sup>4</sup> B. 26. 1361.

## Darstellung von Salzen und Alkaloiden nebst der Gewinnung der Salze in Säuren und Basen u. s. w.

*Überführung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und organischen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen.  
 Verhalten organischer Säuren und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen.  
 Gewinnung von Säuren aus Salzlösungen.  
 Abcheidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen.  
 Verhalten einzelner Säuren in besonderen Fällen.  
 Überführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren, und Reindarstellung von Basen auf diesem Wege.  
 Gewinnung von Basen aus Salzlösungen.  
 Abcheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form.  
 Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.  
 Abcheidung von Salzen aus ihren Lösungen.  
 Bestimmung des Krystallwassergehalts.  
 Ein- und Doppelsalze mit anorganischen Basen und quantitative Bestimmung der Basen.  
 Darstellung von Alkaloiden.*

Die Salze und salzartigen Verbindungen, welche zur Trennung isomerer Verbindungen herangezogen werden können, finden wir später im Kapitel „Trennung isomerer Verbindungen“. Doch läßt es sich nicht umgehen, einzelne von ihnen auch schon in diesem Kapitel anzuführen. Auf sie wird später in jenem späteren Abschnitt wiederum hingewiesen werden.

Die Gewinnung von Salzen aus Säuren und Basen ist eine auch beim organischen Arbeiten sehr oft auszuführende Arbeit, und viele Methoden scheinen dem sich mit organischer Chemie Beschäftigenden so selbstverständlich, daß ihre Anführung hier unnötig ist. Sie werden deshalb nur so weit erwähnt werden, als der Zusammenhang es erfordert.

### Überführung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und organischen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen.

Man kann wohl sagen, alle Säuren lassen sich durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge, und, abgesehen von verschwindenden Ausnahmen, von Ammoniak in Lösung bringen. In starker Kali- oder Natronlauge sind aber alle solche Salze schwer löslich, so daß man nicht zu konzentriertes Alkali zum Lösen verwenden soll. Hat man also Säuren in Wasser gelöst oder abgeschwemmt, so wird man sie mittels der genannten Alkalien in die entsprechenden wasserlöslichen Salze überführen können.

Einen Überschufs an Kalk- oder Barytwasser entfernt man, wenn auch zu löslichen Salzen führen, durch nachträgliches Einleiten von Kohlensäure. Entnimmt man die Menge der Säure, so kann man durch Zugabe der theoretischen Quantität direkt auf neutrales Salz hinarbeiten. Ist sie unbekannt, treibt die Säure Kohlensäure aus, so wird man durch Zusatz von in

Wasser unlöslichen Karbonaten und Durchschütteln mit diesen zu neuen Lösungen kommen. Als solche Karbonate dienen häufig Bariumkarbonat, Calciumkarbonat, aber ebensogut werden auch Bleikarbonat, Silberkarbonat u. s. w. in Anwendung gebracht. Löst die Säure Oxyde, so können Bleioxyd, feuchtes Silberoxyd u. s. w. verwendet werden.

Nicht allzu schwache Säuren wird man auch in manchen Fällen per in Natriumacetatlösung lösen.

Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat eignen sich weniger für Zweck, da es schwer ist, wenn man nicht mit titrierten Lösungen von i arbeitet, genau den Sättigungspunkt zu treffen.

Lassen sich Säuren, weil sie flüssig und nicht unzersetzt destillieren sind, oder infolge von verunreinigenden Beimengungen durch Krystallisieren nicht reinigen, so gelingt dieses oft durch Umkrystallisieren ihrer Salze, die nachherige Wiederabscheidung aus diesen.

Doch sei darauf aufmerksam gemacht, daß wir bereits Seite 247 andere Methode der Reindarstellung von Säuren nämlich vermittelt des nitrochlorbenzols kennen gelernt haben.

Zur Reinigung in Form von Salzen werden die Säuren bisher von meisten in Salze mit anorganischen Basen übergeführt. Eine Zusammenstellung solcher Salze und ihres Verhaltens finden wir von Seite 45. Aber ein ernster Grund liegt bei der jetzt so bequemen Zugänglichkeit organischer Basen hierfür nicht mehr vor. Ja die Überlegung lehrt, daß bei Anwendung von zum Krystallisieren besonders neigenden organischen Basen, die Erfolge oft die mit anorganischen Basen erzielbaren übertreffen und denen des Benzoylierens u. s. w. entsprechen. Das Gebiet ist noch sehr wenig angebaut, aber daß auf ihm große Erfolge die einer allgemeineren Anwendung fähig sein werden, zu erzielen scheint trotzdem nicht zweifelhaft. Geben wir hier einen recht schwierigen Fall einer Säurereinigung, der zugleich das Arbeiten mit organischen Salzen für diesen Zweck nach den verschiedensten Richtungen hin klarlegt, v

Von Brucinsalzen sagt E. FISCHER,<sup>1</sup> daß sie noch in zwei Fällen zum Ziele zu führen vermögen. Erhitzt man  $\alpha$ -Rhamnohexonsäure mit Pyridin und Wasser längere Zeit auf 150–155°, so lagert sie sich teilweise in  $\beta$ -Rhamnohexonsäure um. Nach Überführung des Gemisches in Bariumsalz krystallisiert ein großer Teil der  $\alpha$ -Säure als Bariumsalz aus. Zu völliger Trennung beider muß man das Gemisch in Cadmiumsalz überführen, indem man es nach Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure in Cadmiumhydroxyd kocht, sowie wir es später für Cadmiumsalze im allgemeinen angegeben finden. Alsdann krystallisiert aus der passend eingedampften Lösung das Cadmiumsalz der  $\alpha$ -Säure aus, während das der  $\beta$ -Säure nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Deshalb wurde jetzt das Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die erhaltene Lösung mit überschüssigem Brucin kocht. Nach dem Eindampfen zum Sirup krystallisiert aus ihm, das überschüssige Brucin enthält, das Brucinsalz der  $\beta$ -Säure aus. Die Krystalle werden mit Alkohol angerührt und auf Thon abgesogen, in heissem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Hierdurch ist das überschüssige

<sup>1</sup> B. 27. 388 u. 3193.

n braucht aber nicht gerade Alkaloide als Basen anzuwenden und ist  
rehaus nicht auf Wasser als Lösungsmittel für die Salze angewiesen.  
krystallisiert ja z. B. in Form seiner Salze so ausgezeichnet, daß es  
HOFMANN in seiner grundlegenden Arbeit über dasselbe in den fünf-  
hren des vorigen Jahrhunderts infolge dieser Eigenschaften eine Zeit  
rystallin zu nennen beabsichtigte. Verwendet wurde es z. B. von  
MANN<sup>1</sup> in seiner Arbeit über die isomeren Zimtsäuren. Er fand, daß  
linsalz der Allozimtsäure unlöslich in Benzol ist, während die ihr so  
dentlich nahestehende isomere Hydrozimtsäure aus Benzollösung durch  
nicht gefällt wird. Wir sehen also, auch Anilinsalze sind schon zu  
nen Unterscheidungen herangezogen worden.

## **Verhalten organischer Säuren- und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen.**

Das Verhalten der Lösungen organischer Säuren und ihrer Salze gegen  
u. s. w. kann nicht immer ausschlaggebend sein. Ja Ost<sup>2</sup> fand,  
sauren Salze der Pyromekonsäure von der Formel  $C_5H_3O_2 \cdot OM +$   
 $.OH$  geradezu alkalisch reagieren, und PINNER und WOLFFENSTEIN<sup>3</sup>  
mit, daß ein von ihnen erhaltenes Oxynikotin trotz schwach saurer  
n die Eigenschaften einer Base besitzt.

ackmus ist ja überhaupt ein nicht übermäßig empfindlicher Farbstoff.  
en doch auch saure schwefligsaure Salze gegen ihn alkalisch, gegen  
htalein aber sauer.

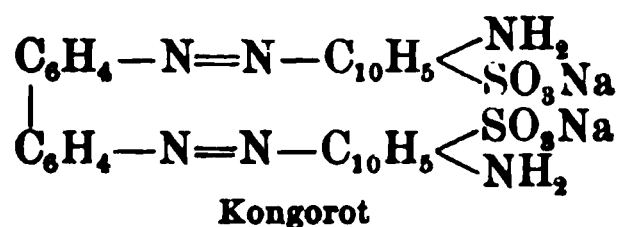
man kennt nun eine ganze Anzahl Farbstoffe, die wohl von anorganischen  
icht von organischen Säuren oder höchstens von einigen so starken  
Essigsäure beeinflusst werden.

es gibt ein bequemes Mittel ab, um zu erkennen, ob man zu der

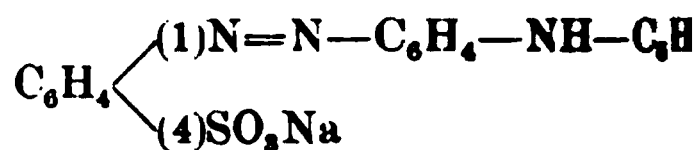


Kongorot ist aber nicht etwa der allein geeignete, außerdem auch der zuverlässigste Farbstoff, und weil es in manchen Fällen von Interesse ausführlicher hierüber unterrichtet zu sein, lassen wir die von GIGLI<sup>1</sup> geführten Untersuchungen über diesen Gegenstand folgen:

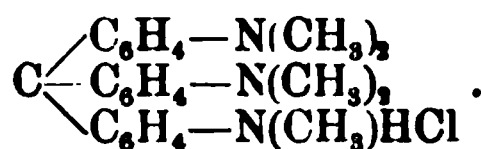
An Farbstoffen benutzte er



Kongorot



Tropäolin (O)



Methylviolett B

Er hat auf Lösungen von 1 g Kongorot in 1 Liter alkoholhaltem Wasser, und entsprechende alkoholische Lösungen des Tropäolins und Methylvioletts die anorganischen Säuren Flußsäure, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure u. s. w. und organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure wirken lassen. Die Versuche ergaben mit stark verdünnten Säuren folgendes. Kongorot und Tropäolin geben sowohl mit den anorganischen wie genannten organischen Säuren gleiche Farbenveränderung. Methylviolettlösung wird durch anorganische Säuren sowie durch Oxalsäure und Milchsäure blau. Doch wirken auf Methylviolett selbst konzentrierte Essigsäure und Milchsäure nicht ein. Nach ihm sind also Kongorot und Tropäolin zur Unterscheidung von anorganischen und organischen Säuren nicht besonders brauchbar, wohl aber Methylviolett und dieses selbst hinsichtlich der Unterscheidung von Oxalsäure und Milchsäure. Den letzteren wird sich der größte Teil der anorganischen Säuren, da wohl kaum eine von ihnen stärker als diese beiden ähnlich verhalten.

### Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen.

Die Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen erfolgt zumeist durch Zugabe einer Mineralsäure zur Lösung. Sind die aus den Salzlösungen ausgeschiedenen Mineralsäuren in Freiheit gesetzten organischen Säuren im Wasser unlöslich, so wird man sie abfiltrieren. Bleiben sie gelöst, so wird man sie mit einem Extraktionsmittel ausschütteln können. Erweist sich dieses als unbrauchbar, so vermeidet man jeden Überschuss an Mineralsäure, dampft auf Wasserbade zur Trockene und extrahiert den Rückstand mit Alkohol u. s. w.

Sehr häufig wird man, wenn man es mit wasserlöslichen, alkohollöslichen oder ätherlöslichen Säuren zu thun hat, auch so verfahren, daß man ihr Bleisalz, welches meist auf Zugabe von basisch essigsaurem Blei unlöslich ausfällt, pflegt (siehe Seite 91), nach dem Auswaschen bzw. Trocknen, in der geeigneten Flüssigkeit aufschwemmt und durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

<sup>1</sup> *Ann. di Milano* 5. 27.

Bei Bleisalzen erkennt man das genügende Einleiten von Schwefelwasser-  
daran, daß sich der Niederschlag rasch absetzt, und die überstehende  
sigkeit klar ist.

Nach Art der Bleisalze kann man auch Silber und Platinsalze, überhaupt  
allsalze, deren Metall durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt  
, verwenden. Schwefelsilber und Schwefelplatin pflegen so fein auszufallen,  
sie gern durchs Filter gehen. Füllen in der Wärme, und nochmaliges  
heriges längeres Erwärmen im Wasserbade nach genügendem Einleiten  
Schwefelwasserstoff, beseitigt den Übelstand. Siehe auch bei den betreffenden  
allen (Seite 460), wo wir noch weiteres darüber finden.

Sind die abgeschiedenen Säuren in Wasser lösliche Flüssigkeiten —  
w. Flüssigkeiten, welche Wasser lösen —, so schlägt man, wenn sie un-  
etzt destillierbar sind, einen anderen Weg ein, um sie sogleich wasser-  
zu erhalten; man zerlegt nämlich ein geeignetes trockenes Salz der  
re mit trockenem Schwefelwasserstoffgas oder Chlorwasserstoffgas. Mit  
terem gewinnt man z. B. wasserfreie Ameisensäure aus trockenem Blei-  
miat, und nach letzterem Verfahren stellte WALLACH<sup>1</sup> die Bichloressigsäure  
der Art dar, daß er deren trockenes Kaliumsalz in eine lange Verbrennungs-  
re brachte, den Ofen schräg stellte, und das Rohr auf der einen Seite mit  
em Salzsäureentwicklungsapparate, auf der anderen mit einer Kühlvor-  
rtung verband. Läßt man dann gasförmige Salzsäure über das bichlor-  
igsäure Salz streichen, so wird das Gas anfangs lebhaft absorbiert. Sobald  
aus dem Kühler zu entweichen beginnt, erwärmt man die Röhre nach und  
ch und destilliert so die Bichloressigsäure in einem langsamen Salzsäure-  
rom ab. Ausbeute fast quantitativ.

Man wird aber salzsaures Gas durchaus nicht nur auf die trockenen  
re wirken zu lassen brauchen, sondern man wird sie auch vorher in  
lkohol, Äther, Benzol u. s. w. aufschwemmen, und die Säure durch Einleiten  
on trockenem salzsaurem Gas sogleich in benzolischer u. s. w. Lösung er-  
alten können.

Eine besondere Berücksichtigung müssen hier die Amido-  
säuren erfahren, weil sie sich nach Art von Basen in überschüssigen  
Mineralsäuren, indem sie mit ihnen zu Salzen zusammentreten, auflösen.  
Da sie durch Essigsäure aber nicht wieder gelöst werden, mit ihr also keine  
Salze bilden, wird man die Lösung ihrer Salze entweder direkt mit Essig-  
säure statt einer Mineralsäure ansäuern, oder zu ihr einen Überschufs von  
Natriumacetat und sodann etwa Salzsäure setzen, was ja auf das gleiche  
hinauskommt.

Handelt es sich aber darum, sie aus ihren Verbindungen mit Säuren  
hinzumachen, also etwa aus ihrem Chlorhydrat, in welchem sie doch die Stelle  
der Base vertreten, so digeriert man dieses z. B. nach BAMBERGER<sup>2</sup> in warmer  
wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, und befreit das Filtrat,  
nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers, vom gelösten Silber, das als Silbersalz  
in der Amidosäure in Lösung gegangen war, durch Schwefelwasserstoff.

Man kann den Zweck aber ebenso gut auch durch Kochen mit frisch-  
gefälltem, vollständig ausgewaschenem Bleioxydhydrat erreichen, denn bei

<sup>1</sup> B. 9. 1213. — <sup>2</sup> B. 26. 1218.

längerem Kochen mit ihm bilden sich völlig unlösliche basische Chlorverbindungen. Das halogenfreie Filtrat wird hernach ebenfalls durch Schwefelwasserstoff entbleit. Dieses Verfahren rührt von KOLBE<sup>1</sup> her.

Auch kann man zur Gewinnung von Amidosäuren aus ihrer salzsauren Verbindung wohl so verfahren, daß man sie wie DÖBNER und v. MULLER in Wasser löst, und jetzt die theoretische Menge an Natriumkarbonat oder Natriumacetatlösung zufügt, worauf sie, wenn sie schwer löslich sind, ausfallen oder auskrystallisieren. Sind sie dieses nicht, so werden sie nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade dem Rückstande mit Alkohol entzogen werden können.

Ausnahmen von diesem Verhalten der Amidosäuren sind, wenn auch selten beobachtet. So muß man nach CLAISEN und THOMPSON<sup>3</sup> aus dem Bariumsalz der Metaamidophenylglyoxylsäure, diese durch Zusatz von Salzsäure ausfällen, einen Überschuß der letzteren möglichst vermeidend, da er die Säure unter Bildung eines salzsauren Salzes gleich wieder löst. Sie fügt daher die Salzsäure in kleinen Portionen zu, ließen nach jedem Zusatz kalt, filtrierten von dem erst nach längerem Stehen erscheinenden krystallinischen Niederschlag ab und fuhren in der Weise fort, bis auch nach längerer Zeit nichts mehr auskrystallisierte. Die gewöhnliche Methode der Abscheidung von Amidosäuren, Zusatz von Essigsäure, ist hier nämlich nicht anwendbar, da die Salze der Metaamidophenylglyoxylsäure durch diese nicht zerfallen werden.

Weiter sei im Anschluß hieran bemerkt, daß Amidosäuren durchs nicht jedesmal auf eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe ein  $\text{HCl}$  binden, sondern man kennt z. B. von der Amidoessigsäure<sup>4</sup> das neutrale Salz  $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{COOH}\cdot\text{HCl}$ , das halbsaure Salz  $(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{COOH})_2\cdot\text{HCl}$  und das zweidrittel saure Salz  $(\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{COOH})_3(\text{HCl})_2$ . Ähnliche Salze giebt diese Säure auch mit Salpetersäure.

### Abscheidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen.

Will man Säuren durch zugesetzte Lösungen als unlösliche Salze ausfällen, so giebt man am besten Lösungen von essigsaurem Barium, essigsaurem Magnesium u. s. w. zu, weil die entstehenden Niederschläge in verdünnter Essigsäure weit weniger löslich zu sein pflegen als in Salzsäure oder Salpetersäure, die man in solchem Falle z. B. durch Silbernitrat in die Lösung bringt. Läßt sich aber das Hineinbringen einer Mineralsäure in die Lösung nicht vermeiden, und soll trotzdem ihre Wirkung ausgeschlossen werden, so setzt man von vornherein Natriumacetat zur Flüssigkeit, so daß die Lösung statt mineralsauer nun essigsauer wird. Natriumacetat kommt für diesen Zweck auch im Großbetriebe sehr viel zur Anwendung. Es steht ja aber im Laboratorium nichts im Wege, statt seiner das Natriumsalz einer weit schwächeren organischen Säure oder vielleicht borsaures Natrium zu nehmen. Will man freie Säuren in den Lösungen überhaupt vermeiden, so

<sup>1</sup> Ann. 130. 22. — <sup>2</sup> B. 17. 939. — <sup>3</sup> I. 12. 1946. — <sup>4</sup> Ann. 60. 18.

alsäure zuerst die schwachste Säure frei machen oder ein Zusatz essigsaurem Magnesium die kohlenstoffreichste Säure fällen u. s. w. Wege sind bekanntlich zuerst die Säuren aus den Fetten rein erden. Sehr genaue Mitteilungen hierüber, deren Wiedergabe zu weit rde, zumal die fraktionierte Trennung von Säuren nur selten zur g gelangt, „vielleicht seltener als sie es verdient,“ hat unter Be- ung aller älteren Angaben THÜMMEL<sup>1</sup> gemacht. Ist man zur fraktionierten Ausfällung einer freien Säure aus einer t basisch essigsaures Blei, und wünscht die allmähliche Anhäufung gsäure in der Flüssigkeit zu vermeiden, so digeriert man nach jedes- Zusatz mit etwas Bleikarbonat.

### Verhalten einzelner Säuren in besonderen Fällen.

Manche anorganische Säuren wie die Kohlensäure geben mit den organischen Basen, weil sie doch verhältnismäßig schwache Alkalien e Salze. Es entspricht das etwa dem Verhalten der Kohlensäure miniumoxydhydrat. Auch manche schwachen organischen Säuren sich gegenüber den Basen wie die Kohlensäure.

MANN<sup>2</sup> suchte sich in solchem Falle so zu helfen, daß er z. B. die re in ihr Kaliumsalz überführte und dieses, um die Zersetzung- des zuckersauren Anilins kennen zu lernen, alsdann mit der theore- menge salzsauren Anilins mischte und destillierte.

dezu auffallend ist, daß sich das Theobrominsalz der doch nicht hwachen Salicylsäure nicht durch Vermischen der Lösungen von l Base in Alkohol, Äther oder auch Wasser herstellen läßt. So ist Salz so lange unbekannt geblieben, bis schließlich gefunden wurde,<sup>3</sup> ch beim Kochen der Komponenten mit Wasser bildet, aus dem es on der normalen Zusammensetzung  $C_6H_4.OH.COO.C_7H_8N_4O_2$  aus-

nur hinsichtlich des Verhaltens von gewissen Sulfosäuren und Disulfosäuren bekannt, die mit Diazokörpern schwerlösliche Salze bilden, worüber Näheres im Kapitel der Darstellung von Diazokörpern in fester nicht explosiver Form finden werden.

Hieran schließt sich die bis jetzt ganz vereinzelt gebliebene Beobachtung, daß eine anorganische Säure nämlich die Metaphosphorsäure bestimmten Klassen von Basen unlösliche, mit anderen lösliche Verbindungen bildet, sodaß man die Klassen auf diesem Wege trennen kann.

Das Verfahren rührt von KOSSEL und SCHLÖMANN<sup>1</sup> her, welche fanden, daß die Metaphosphorsäure mit primären Aminbasen und Diaminen der aromatischen und aliphatischen Reihe in Wasser schwerlösliche oder unlösliche und auch in Alkohol unlösliche Verbindungen giebt. Hingegen bilden tertiäre Basen und Nitrilbasen in Wasser und in Alkohol lösliche Metaphosphate. Die Metaphosphorsäure stellt nach ihnen geradezu ein spezifisches Fällungsmittel für primäre Aminbasen dar, da sekundäre und tertiäre nicht gefällt werden.

Man kann die Reaktion in folgender Weise anstellen. Die zu prüfenden Basen werden in Äther gelöst, und die ätherische Lösung wird mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Metaphosphorsäure geschüttelt. In dieser Weise ergeben sich z. B. Niederschläge mit Methylamin, Allylamin, Anilin, Phenylhydrazin u. s. w. Dagegen geben keine Niederschläge Piperidin, Morphin, Anilin, Diphenylamin, Chinolin u. s. w. Das  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$  giebt z. B. auch eine Fällung, das  $\beta$ -Benzylphenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$  nicht.

Diejenigen Basen, welche zwei Imidgruppen enthalten, die durch kohlenstoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden ebenfalls von Metaphosphorsäure, aber zum Teil ölig gefällt.

Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden jedoch, was zu übersehen ist, durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden. Aus den Metaphosphaten werden die Basen wieder durch Alkalien in Freiheit gesetzt.

Da doch nicht anzunehmen ist, daß nur die wenigen bisher aufgefundenen Säuren mit bestimmten Basen schwer- bzw. unlösliche Salze bilden, werden die Vermehrung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete dahin führen müssen, ganze Klassen von Basen aus ihren Lösungen in Form ihrer Salze abzuscheiden bzw. in festem Zustande niederschlagen zu können, indem sie in Form dieser Verbindungen etwa auszusalzen vermag u. s. w.

## Überführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren und Reindarstellung von Basen auf diesem Wege

Die meisten wasser-, alkohol-, äther- u. s. w. löslichen Basen kann man durch Säurezusatz in die entsprechenden neutralen bzw. sauren Salze überführen. Ihre Lösungen wird man meist nur mit der betreffenden Säure zu versetzen brauchen, um nach dem nötigen Eindampfen das Salz zu krystallisieren zu sehen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 71328.

Setzt man eine alkoholische Lösung einer Base, so wird man zu dieser Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. setzen, und dann mit Äther ihr salzsaures Salz u. s. w. ausfällen können.

Bei Anwendung flüssiger Salzsäure wird die gasförmige manchmal vorzuziehen sein. Das Akonitinchlorhydrat  $C_{30}H_{40}NO_7 \cdot 2HCl$  ist z. B. nur durch Überleiten von trockenem salzsauren Gas über trockenes Akonitin zu gewinnen, da es aus Lösungen nicht krystallisiert. Auch HOFMANN<sup>1</sup> erhielt Äthylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure keine Salze, leitete er aber das gasförmige Gas in die ätherische Lösung der Base, so erstarrte die Flüssigkeit durch die sich ausscheidenden Krystalle von salzsaurem Äthylanilin.

Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 zu ätherischen Lösungen von Basen vorzuziehen wird sich ebenfalls oft empfehlen.<sup>2</sup> Die salpetersauren Salze

Amine pflegen nämlich sehr gut zu krystallisieren. Dazu pflegen sie in Wasser schwer löslich zu sein, sich also aus diesem gut umkrystallisieren zu lassen. Sollte ihre direkte Gewinnung Schwierigkeiten bereiten, so ist es daher lohnend sein, sie aus schlechtkrystallisierenden Chlorhydraten der Basen mittels Silbernitrats durch doppelte Umsetzung herzustellen.

Die Löslichkeit der Schwefelsäure in Äther ermöglicht auch die bequeme Darstellung von Sulfaten auf diesem Wege. So erhielt BERNTHSEN<sup>3</sup> das neutrale Salz des Amidodimethylanilins, indem er zu dessen ätherischer Lösung vorzuziehen die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure setzte. Das neutrale Salz fiel sofort aus, während überschüssige Schwefelsäure zur Entstehung des schlecht krystallisierenden sauren Salzes Veranlassung giebt. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sogar im allgemeinen derartigen Fällen dem salzsauren Gas vorzuziehen, weil, während die Salze und Nitrate meist gut krystallisieren, die salzsauren Salze häufig zur Verfärbung neigen.

Bei starken Basen mag das Einleiten von kohlensaurem Gas in die ätherische Lösung öfter angebracht sein, als im allgemeinen angenommen wird. So kann man auf diesem Wege das Karbonat des Tetrahydrochinolins<sup>4</sup> darstellen, hydrierte Basen pflegen ja sehr stark alkalisch zu reagieren, und wie es kam, als er in die getrocknete ätherische Lösung des rohen Amidopipferons einen Kohlensäurestrom einleitete, zu dessen Karbonat in weissen krystallinischen Krusten. Dagegen ist, wie er fand, in diesem Falle das Einleiten von salzsaurem Gas nicht praktisch, da das Chlorhydrat sofort derartig zerfällt, daßs hierdurch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Base der Zersetzung entzogen wird. Statt des Äthers kann man sich natürlich auch in allen solchen Fällen des Benzols<sup>5</sup> oder Chloroforms u. s. w. als Lösungsmittel für die Basen bedienen.

Viel dargestellt werden auch Oxalate und Pikrate der Basen, weil sie in Wasser schwer löslich sind, bezw. gut krystallisieren. Man neutralisiert z. B. die alkoholische Lösung einer Base mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung, fällt das Oxalat mit Äther aus. Weiter kann man öfters Basen, die man in Äther oder ähnlichem ausgeschüttelt hat, so gewinnen, daßs man Pikrin- säure u. s. w. zugeibt, worauf sich die pikrinsaure Base abscheidet, während

<sup>1</sup> B. 7. 527. — <sup>2</sup> B. 28. 579. — <sup>3</sup> B. 16. 2235. — <sup>4</sup> B. 22. 354.

<sup>5</sup> B. 28. 777. — <sup>6</sup> Ann. 256. 290.



die Harze, da sie sich nicht mit der Säure verbinden, im Lösungsmittel bleiben. So gelang es MILLER und GERDEISEN<sup>1</sup> das basische Kondensatprodukt, welches man aus m-Phenylendiamin und Önanthol erhält, das sog nichtkrystallisierendes Platindoppelsalz giebt, in Form seines Pikrats zu erhalten. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung der öligen Base mit konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich nach 24 Stunden eine allerdings mit viel Öl durchtränkte Krystallmasse aus. Das abgeschiedene Pikrat kann durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisieren aus heißem Eisessig schließlich leicht in Form eines gelben Krystallpulvers erhalten werden. Die aus diesem wieder in Freiheit gesetzte Base, das Diämylphenanthrolin, konnte dann sogar ihrerseits aus Alkohol in schönen Krystallen gewonnen werden.

WERIGO<sup>2</sup> vermochte die ausserordentlich geringen Spuren von Dimethylendiamin, welche in nicht gefaulten Pankreasinfusen vorkommen, nachzuweisen, daß er das Infus durch Leinwand kolierte, und dann die Entfernung des Eiweißes aufkochte. (Erhitzte er die Flüssigkeit vor dem Kolieren durch Leinwand, so ging viel Leim in Lösung, der ebenfalls mit Pikrinsäure gefällt wird.) Die enteweißte Lösung versetzte er sodann mit einem Überschuss pulveriger Pikrinsäure, filtrierte heiß, und ließ 24 Stunden stehen. Der sehr geringe Niederschlag wurde mit kaltem Wasser und heißem Alkohol gewaschen, und das dann noch vorhandene aus heißem Wasser umkrystallisiert, worauf es sich als chemisch reines pikrinsaures Pentamethylendiamin erhielt.

SELLMANN<sup>3</sup> hat, was schließlich erwähnt sein möge, ein Verfahren angegeben, nach dem die Affinitätsgrößen sehr vieler organischen Basen erhalten werden können, und von FUCHS<sup>4</sup> ist ebenfalls eine solche Methode angegeben worden.

### Gewinnung von Basen aus Salzlösungen.

Basen werden aus ihren Salzen zumeist durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeschieden. Ausserordentlich brauchbar sind weiter Natriummetasulfat und Natriumäthylat. Wir können sie ja auch als Ätznatron  $\text{Na}-\text{O}$  auffassen, in welchem das gar so bewegliche Wasserstoffatom des Hydroxyls durch Methyl oder Äthyl ersetzt ist  $\text{Na}-\text{O}-\text{CH}_3$  und  $\text{Na}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ .

Weiter kommen Metalloxyde wie Silberoxyd und Bleioxyd in Betracht. Für empfindliche Basen sind aber alle diese Reagentien zu stark. Für die Gewinnung ist neuerdings das Diäthylamin angewendet worden, womit einer neuerdings der Basenabscheidung, die die besten Erfolge verspricht, der Weg geebnet ist, da ja an Stelle des Diäthylamins viele andere Amine oder organische Basen Verwendung finden können, so daß man diese Reaktion geradezu in die Stärke abzutönen vermag.

Man erhält das freie Pseudoephedrin,<sup>5</sup> indem man die Lösung des Chlorhydrats mit Kaliumkarbonat versetzt und die freie Base mit Äther ausschüttelt, worauf sie nach dessen Verdunsten auskrystallisiert. Zur Gewinnung des Delphinins muß man nach DRAGENDORFF<sup>6</sup> die saure Lösung, in w

<sup>1</sup> B. 24. 1732. — <sup>2</sup> P. Ar. 51. 363. — <sup>3</sup> Ann. 263. 286 und Ann. 274.

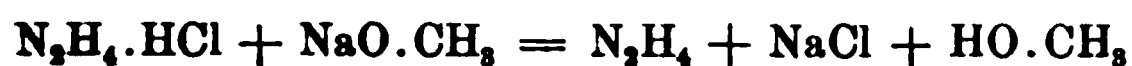
<sup>4</sup> M. Ch. 9. 1132. — <sup>5</sup> B. 22. 1823. — <sup>6</sup> A. Pth. 7. 57.



gen Lösung ihrer Salze ölig auszufallen, und setzen dem Übergang in diesen Zustand einen hartnäckigen Widerstand entgegen. In solchem Falle ist man daher besser, wenn die Base unzersetzt flüchtig ist, das Salzkarbonat und destilliert aus einer Retorte, worauf die unter diesen Umständen wasserfrei übergehende Base alsbald in der Vorlage erstarrt. Man z. B. mit dem m- und p-Phenylendiamin zu verfahren.<sup>2</sup>

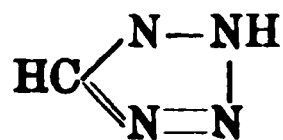
PERKIN<sup>3</sup> giebt schon an, daß ganz reines p-Naphtylendiamin in Rücksicht auf seine leichte Oxydierbarkeit an der Luft, am besten durch Erhitzen eines seiner Salze mit Ätzkali im Wasserstoffstrom zu erhalten ist.

ERST DES BRUYN gelang die Darstellung des langgesuchten wasserfreien Hydroxylamins erst mittels des Natriummethylats. Er verfuhr dazu, er Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat versetzte, worauf das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert wurde. Das Filtrat ward sodann unter vermindertem Druck destilliert, wobei der Methylalkohol das in der gut gekühlten Vorlage zu Krystallen überging. Auf dem gleichen Wege gelang ihm<sup>4</sup> im Jahre 1895 auch die Darstellung des freien Hydrazins, die sich nach der Gleichung



zum freien Hydrazin kam er übrigens auch so, daß er Hydrazinchlorid mit Bariumoxyd auf 100° erhitzte, und das wasserfrei gewordene unter vermindertem Druck abdestillierte, was wir der Vollständigkeit halber anführen.

HEIMANN und RUNGE<sup>5</sup> haben die stark basischen Abkömmlinge des Hydrazins in der Form ihrer Salze



Nach BUCHKA<sup>1</sup> kommt man zu Cytisin, indem man dessen Form es aus dem Pflanzenextrakt abgeschieden wird, die glatte zerlegt.

Manche Basen lassen sich auch durch Natriumacetatlösung. So setzte BISCHLER<sup>2</sup> zur heißen wässrigen Lösung des salzsauren phenylhydrazins einen Überschuss von dieser Lösung, worauf sich Base quantitativ in Krystallen abschied. Dieses Fällungsmittel ist nur bei Basen mit so schwach alkalischen Eigenschaften anwendbar, sich wohl noch mit Salzsäure aber nicht mehr mit Essigsäure. Diese Eigenschaft werden viele nitrierten Basen zeigen.

Wir kommen nun zur Verwendung des Diäthylamins  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  an Stelle sonstiger Alkalien.

Kocht man Hummerschalen und Ähnliches mit starker Salzsäure, bekommt man aus der Flüssigkeit leicht das Glukosamin in schönen Krystallen, welches das salzsaure Salz des Chitosamins ist, und Chitosamin ist ein Zucker, was alles schon recht lange bekannt ist. Die Darstellung des Chitosamins in freiem Zustande ist aber erst BREUER<sup>3</sup> 1898 gelungen. Er erhielt dieses nämlich aus seinem Chlorhydrat weder durch Silber- noch Quecksilberverbindungen, Ätz- oder kohlensaure Alkalien, Ammoniak u. s. w. sondern immer erhält man Sirupe, die mit Salzsäure kein Glukosamin reagieren, also wirken alle diese Reagentien zersetzend auf dasselbe. Auch nicht durch Umsetzung mit einem Salz irgend einer organischen oder anorganischen Säure zu analysierbaren entsprechenden Chitosaminsalzen zu gelangen. Dagegen gelangte nun BREUER zum Ziele, als er in wasserfreier Lösung das Chitosamin freimachte. Da er vermutete, daß freies Chitosamin in Alkohol, Chloroform u. s. w. löslich sein würde, mußte, um es vom entstehenden Chlorhydrat des Chitosamins durch die Freimachung benutzten Alkalien trennen zu können, zur Umsetzung benutzte er Salze, deren salzsaures Salz in einem dieser Lösungsmittel löslich ist. Hierzu eignet sich nun vortrefflich das Diäthylamin, dessen Chlorid in Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen wird, so daß man es waschen mit diesen Lösungsmitteln unschwer von anderen Körpern trennen kann. Er verfuhr deshalb so: Salzsaures Chitosamin wurde in heißem Wasser gelöst, und in viel kalten absoluten Alkohol gegossen, so daß es in feiner Verteilung zu haben. 5 g des wieder getrockneten Präparats mit 60 ccm absolutem Alkohol übergossen, 2,5 g Diäthylamin zugegeben, nun in verschlossener Flasche 24 Stunden geschüttelt. Hernach den Niederschlag abgesogen, neuerdings suspendiert, wieder etwas Diäthylamin zugegeben, wie einige ccm Chloroform zugegeben, und weitere 17 Stunden geschüttelt. Dann wurde der rein weiße Niederschlag mit Alkohol, Chloroform und Äther-Alkohol gründlich gewaschen. Das so dargestellte freie Chitosamin ist fein krystallisiert und analysenrein. Ausbeute 90<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Theorie. Auf diesem Wege wird man also vielleicht andere empfindliche Basen, die man bisher ihrer Zersetzlichkeit wegen nur in Form von Salzen kennt, z. B. das Chitosamin, ebenfalls darstellen können.

<sup>1</sup> B. 24. 253. — <sup>2</sup> B. 22. 2802.

<sup>3</sup> B. 31. 2194.

Einem ähnlichen Falle werden wir bei der Reduktion des Nitrobenzyl-  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH.C}_6\text{H}_5$  begegnen. Diese gelingt durchaus nicht in Gegen-  
 wart von Kali, Natron oder Ammoniak, wohl aber läßt sie sich quantitativ  
 von Anilin durchführen. Näheres darüber finden wir später  
 Kapitel „Reduktion“ bei der Verwendung von Eisen und Salzsäure.

### Abscheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form.

Es giebt eine bedeutende Anzahl von Reagentien, welche mit Basen und  
 Alkaloiden Niederschläge geben. Von diesen kommt aber nur ein Teil für die  
 Gewinnung von Basen und Alkaloiden aus ihren Lösungen zur  
 Verwendung. Bei weitem am meisten dienen dazu die Phosphorwolfram- und  
 phosphormolybdänsäure, denen sich wohl allmählich die Silicowolframsäure  
 anschließen wird. Weit weniger als diese drei Säuren kommen die Ferro-  
 wasserstoffsäure und Rhodanwasserstoffsäure in Betracht. Hieran reihen  
 dann Fällungen durch Salze und als Perjodide.

### Phosphormolybdänsäure. Phosphorwolframsäure. Silicowolframsäure.

Die drei Säuren fällen so ziemlich alle organischen stickstoffhaltigen  
 Basen und Alkaloide.<sup>1</sup>

Die Phosphormolybdänsäure wird so dargestellt, daß man molybdänsaures  
 Natrium mit Natriumphosphat fällt, den wohl ausgewaschenen Niederschlag  
 in warmer Sodalösung auflöst, die Lösung zur Trockne dampft und zur voll-  
 ständigen Verjagung des Ammoniaks glüht. Ist hierbei die Molybdänsäure  
 teilweise reduziert worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure  
 befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockene Salz-  
 masse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion zu-  
 gesetzt und dann so viel Wasser zugegeben, daß aus 1 Teil der trockenen  
 Masse 10 Teile Lösung entstehen. Setzt man zu dieser goldgelben Flüssig-  
 keit Ammoniakbasen, irgend ein Alkaloid oder ein Salz derselben, so entsteht  
 sofort ein Niederschlag. Alkalische und kohlensaure Erden zersetzen diesen  
 bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsauren Erdsalzes  
 mit Wiederabscheidung der freien Base. Am besten bedient man sich des  
 Ammoniumcarbonats.

Ganz wie die Phosphormolybdänsäure ist die Phosphorwolframsäure ver-  
 wendbar. Ihre Verwendbarkeit für den vorliegenden Zweck ist von SONNEN-  
 MEYER aufgefunden worden. Man übersehe nicht, daß beide Säuren auch mit  
 Alkalisalzen, aber nicht mit Natriumsalzen Niederschläge geben.

PELLACANI<sup>2</sup> verfuhr z. B. zur Gewinnung des Nigellins folgender Art:  
 gepulverte Samen von Schwarzkümmel wurden mit 50prozentigem Alkohol  
 extrahiert, und die erhaltene Flüssigkeit ward mit basisch essigsaurem Blei  
 gefällt. Vom Niederschlage — Bleisalze von Pflanzensäuren — wurde  
 filtriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und hierauf in gelinder

<sup>1</sup> Ann. 104. 45 und C. 1899. 1. 1225. — <sup>2</sup> A. Pth. 16. 442.

Wärme eingedampft. Ausschütteln mit Äther nahm sodann Spuren von fetterartigen Ölen und eine fluoreszierende Substanz fort. Nach völliger Entfernung des Extraktionsmittels wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt. Den hierdurch bewirkten reichlichen Niederschlag bringt man aufs Filter, wäscht ihn aus und zerlegt ihn wieder mit Wasserzusatz durch Barythydrat. Das Wasser nimmt dann das freie Barium auf. Nach Entfernung des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure wird diese Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, und Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum sirupförmigen Rückstand veranlaßt im Laufe von 48 Stunden das Auskrystallisieren des rohen Nigellinbromids.

SCHULZE und STEIGER<sup>1</sup> verfahren zur Gewinnung von Arginin aus Lupinenkeimlingen, die ca. 2 Wochen im Dunkeln vegetiert hatten, folgendermaßen: Die getrockneten und fein gepulverten Kotyledonen wurden mit Wasser ausgekocht. Der so erhaltene Extrakt wurde durch ein Sehtuch vom Ungelösten getrennt. Der Extrakt wurde mit Gerbsäure und dann (ohne zu filtrieren) mit Bleizucker oder Bleiessig ausgefällt. Dem Filtrat von diesem Niederschlage fügte man zur Entfernung des überschüssigen Bleis Schwefelsäure und dann (nach nochmaliger Filtration) eine Lösung von Phosphorwolframsäure zu. Der jetzt stehende starke sehr voluminöse Niederschlag setzt sich allmählich zu Boden. Er wird abfiltriert, kurze Zeit mit säurehaltigem Wasser — in reinem Wasser ist er nicht unlöslich — gewaschen und zur möglichst vollständigen Entfernung der Mutterlauge auf Fließpapier gebracht. Hierauf verreibt man ihn in einer Reibschale innig mit Kalkmilch unter Zugabe von etwas Barythydrat. Das Filtrat wird sodann durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Kaliumbaryt befreit, mit Salpetersäure neutralisiert und bis fast zur Sirupsconsistenz eingedampft. Im Laufe der Zeit scheidet sich dann das salpetersaure Kalium aus dieser Flüssigkeit so reichlich aus, daß sie zum Krystallbrei wird.

HOFMEISTER<sup>2</sup> zerlegte einen Phosphorwolframsäureniederschlag, der kohlensaures Blei und befreite das erhaltene Filtrat mittels Schwefelwasserstoffs vom gelösten Metall.

Nach BERTRAND<sup>3</sup> ist aber zum Nachweis von Alkaloiden und auch zur ihrer Darstellung, die Silicowolframsäure die vorzüglichste. Sie giebt definierte Salze, die absolut beständig sind und deren Analyse sich genau ausführen läßt. In genügend konzentrierten kalten Alkaloidlösungen giebt eine 5 prozentige Lösung der Säure von der Zusammensetzung  $12\text{WoO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  flockige, manchmal pulverige, und sogar krystallinische Niederschläge, welche fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser sind. Die allgemeine Formel dieser Silicowolframate pflegt man  $12\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Alkal.} + n\text{H}_2\text{O}$  zu sein. Beim Erhitzen der Alkaloidsilicowolframate in der Bildungsflüssigkeit verlieren die Salze sofort Wasser, und es tritt eine neuen Hydrate, welche auch direkt beim Fällen in der Wärme entsteht, sind feinpulverige, bei einigen Alkaloiden besser sichtbare Niederschläge in der Kälte entstehenden. Giebt man z. B. zu 5 ccm einer Lösung von Nigellin 1—2 Tropfen Natriumsilicowolframatlösung und ebensoviel 10 prozentige Salzsäure, so entsteht bei einer Verdünnung von 1 zu 10000 kein Niederschlag mehr in der Kälte, beim Erhitzen und nachherigem Wiederab-

<sup>1</sup> Z. 11. 44. — <sup>2</sup> Z. 2. 311. — <sup>3</sup> C. 1899. 1. 997 u. 1225.

man aber noch einen wahrnehmbaren Niederschlag bei einer Verdünnung 1:30000.

Das Koffeinsilicowolframat hat z. B. die Zusammensetzung  $12\text{W}\text{o}\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Zur Isolierung des Koffeins aus diesem Salz wird letztere mit Wasser und wenig Ammoniak behandelt, und die klare Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, beim Strychninsilicowolframat fällt bei Zersetzung mit Ammoniak fast die gesamte Base direkt aus. Glukoside, Gerbstoffe und viele andere neben den Alkaloiden in den Pflanzen vorhandene Stoffe werden nicht gefällt, ebensowenig Eiweißstoffe.

### Ferrocyanwasserstoffsäure. Ferricyanwasserstoffsäure.

REICHNER<sup>1</sup> hat gefunden, daß viele, wenn auch durchaus nicht alle Basen auch in Form ihrer sauren ferrocyanwasserstoffsäuren Salze als schwer lösliche Verbindungen abscheiden lassen. So werden Dimethyl- und Diäthylhydrazin aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt, nur aus konzentrierten. Durch Alkalien werden die in Wasser löslichen Salze augenblicklich wieder zersetzt und die Basen abgeschieden. FABRIEL und ESCHENBACH<sup>2</sup> stellten das ferrocyanwasserstoffsäure Metalazin dar. Es schießt aus der salzsauren Lösung des Methylphthalan auf Zugabe von Ferrocyankaliumlösung in orangeroten Blättchen an. Beim Trocknen hinterließ es beim Glühen 15,9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es ist das die nach der Formel  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2)_2\text{H}_4 \cdot \text{FeCy}_6$  berechnende Menge.

Auch HARRIES<sup>3</sup> stellte das ferrocyanwasserstoffsäure Salz des Phenylthylhydrazins durch Fällen der Base mittels einer Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol dar. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol, die Krystalle sind aber leicht zersetzlich. Es läßt sich ihm zweckmäßig zum Reinigen des Phenylthylhydrazins vom unangewünschten Ausgangsmaterial benutzen.

Auch diese Methode kann also sehr brauchbar sein, um Basen von den begleitenden Harzen in bequemer Weise zu trennen, oder um die letzten teils im Wasser ziemlich löslicher Basen zu gewinnen.<sup>4</sup>

Ja sie kann geradezu zur quantitativen Abscheidung und Trennung von Alkaloiden dienen. So läßt sich Strychnin neben Brucin als saures Ferrocyanstrychnin bestimmen. BECKURTS hat eine sehr große Anzahl dieser Verbindungen untersucht.

Nach WURSTER und ROSER<sup>5</sup> sind die von ihnen in den Kreis der Untersuchung gezogenen ferricyanwasserstoffsäuren Salze leichter als die ferrocyanwasserstoffsäuren löslich, erstere sind bald saure, bald neutrale, letztere stets saure Salze. Krystallwassergehaltsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden.

### Rhodanwasserstoffsäure.

Sehr in Betracht zu ziehen ist schon in Rücksicht auf die Bequemlichkeit des Arbeitens die erst neuerdings gefundene Unlöslichkeit der Rho-

<sup>1</sup> Ann. 190. 184. — <sup>2</sup> B. 30. 3028. — <sup>3</sup> B. 27. 699. — <sup>4</sup> B. 16. 714.

<sup>5</sup> M. Ch. 9. 511.

danate vieler Basen und Alkaloide. Die Beobachtung, was letztere anbelangt, rührt von HENRIQUES<sup>1</sup> her, (siehe seine Verwendung von Rhodanzink bei der Alkaloiddarstellung). EDINGER<sup>2</sup> hat sie verallgemeinert, indem er feststellte, daß Rhodankalium auch Fällungsmittel für Basen aller Art ist. So kommt man zum Chinolinrhodanat so, daß man 12,7 kg Chinolin in 1,4 l Salzsäure vom spez. Gew. 1,161 auflöst und eine Lösung von 10 kg Rhodankalium zusetzt. Sofort scheidet sich das Rhodanat des Chinolins in farblosen Krystallen ab, das, abfiltriert, und mit wenig Wasser gewaschen, rein ist.

### Verbindungen von Basen und Alkaloiden mit Salzen.

Viele organische Basen und Alkaloide<sup>3</sup> verbinden sich mit den Salzen schwerer Metalle zu in Wasser meist so gut wie unlöslichen Körpern. Es handelt es sich also um Verbindungen der Basen mit einem Salz, nicht um eigentliche Doppelsalze. Schon HOFMANN<sup>4</sup> fand, daß Kyanol (heute Aceton) in einer Auflösung von Kupfersulfat eine grüne krystallinische Verbindung  $(C_6H_5NH_2)_2CuSO_4$  giebt. Auch andere Kupfersalze liefern Doppelverbindungen mit organischen Basen, so erhielt FÖRSTER<sup>5</sup> Kupferacetatpyridin  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4C_5H_5N$ , als er feingepulvertes Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin verrührte. SCHIFF<sup>6</sup> stellte eine Verbindung des Äthylidenanilins mit Quecksilberchlorid dar. Von Chinolin mag erwähnt sein, daß es mit einer alkoholischen Lösung von Kobaltchlorür sich zu  $CoCl_2 \cdot 2C_9H_7N$  verbindet.

REITZENSTEIN<sup>8</sup> versetzte eine wässrige Kobaltchlorürlösung mit Pyridin, worauf Selbsterwärmung und Blauviolettfröbung erfolgte. Nach kurzer Zeit schieden sich tiefrote Krystalle von Tetrapyridinkobaltchlorür  $CoCl_2 \cdot 4Py$  ab. Weiter erhitzte er 14,7 g feingepulvertes wasserhaltiges Nickelchlorür längere Zeit auf 145°, versetzte mit Pyridin im Überschuss und kochte. Die blaue Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, im Exsikkator getrocknet, und aus Pyridin umkrystallisiert. Die Krystalle wiesen sich als Tetrapyridinnickelchlorür  $NiCl_2 \cdot 4Py$ .

LACHOWICZ<sup>9</sup> hat gefunden, daß Silbernitrat unter allen Salzen die größte Verbindungsfähigkeit mit Basen besitzt. Er bezeichnet dieses Verhalten als die saure Restenergie anorganischer Salze.

Die Schwerlöslichkeit solcher Doppelverbindungen in Wasser giebt manchmal die beste Methode zur Gewinnung der betreffenden Base ab. So gewann KOSSEL<sup>10</sup> das Hypoxanthin aus einer Lösung, die durch 40stündiges Kochen von Hefenuklein erhalten war, in der Art, daß er diese mit Ammoniak versetzte und dann mit Silbernitrat versetzte, worauf Hypoxanthinsilbernitrat ausfiel.

In Wasser pflegen also solche Verbindungen unlöslich zu sein und eignen sich deshalb zur Abscheidung der Basen. Sie können aber meist aus Alkohol, dem wohl ein wenig Säure zugesetzt wird, umkrystallisiert werden. Hypoxanthinsilbernitrat krystallisiert man z. B. am besten direkt aus verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) um u. s. w.

Weiter wollen wir schließlich nicht vergessen, daß sich die Alkaloide auch zum großen Teil als Jodcadmium- Jodwismutverbindungen u. s. w.,

<sup>1</sup> D. R.-P. 77437. — <sup>2</sup> D. R.-P. 86251. — <sup>3</sup> M. Ch. 9. 511.

<sup>4</sup> Ann. 47. 56. — <sup>5</sup> B. 25. 3421. — <sup>6</sup> Ann. Suppl. 3. 348. — <sup>7</sup> B. 23.

<sup>8</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 11. 254. — <sup>9</sup> M. Ch. 10. 884. — <sup>10</sup> Z. 5. 155.



in Perjodide und Polysulfide (siehe im Abschnitt „Jodieren“ Seite 404) lassen.

### Verhalten und Analyse der Salze.

#### Löslichkeit und Abscheidung der Salze aus ihren Lösungen.

Man gewinnt die meisten Salze aus ihren Lösungen, indem man diese durch beginnenden Krystallisation eindampft und erkalten läßt, denn im Allgemeinen sind ja Salze in heißen Lösungsmitteln leichter löslich als in

ihren selten vertragen Salzlösungen das Kochen nicht. Dahin gehören die aus der Brenztraubensäure<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$  erhaltbaren, die nur, wenn man die Komponenten kalt gelöst zusammengiebt, und das Wasser leicht verdunsten läßt, krystallisieren, nach dem Kochen aber amorphe Salze liefern. Der Grund wird hier wohl der sein, daß die Brenztraubensäure infolge ihrer Ketongruppe beim Kochen mit Basen durch innere Kondensation in ein Gemisch von anderen Körpern übergeht.

Fälle, in denen Salze in kaltem Wasser leichter als in heißem löslich sind, sind jetzt ziemlich zahlreich bekannt. Z. B. lösen, wie JACOBSEN<sup>2</sup> angegeben hat, 100 Teile Wasser vom xylidinsauren Zink bei 0° fast 36 Teile, bei 100° nur 0,735 Teile, bei 130° nur noch fast genau 0,5 Teile. Ebenso löst sich p-Tolymethylterephthalsaures Zink<sup>3</sup> in der Hitze leichter als in der Kälte. Auch das glutarsaure Zink,<sup>4</sup> von dem sich in der Kälte nur ein Teil in 102 Teilen Wasser löst, scheidet sich trotzdem beim Erhitzen in krystalliner Form aus. Isopropylbenzolsulfosaures Strontium,<sup>5</sup> welches mit 2 Molekülen Wasser auskrystallisiert, löst sich bereits in einem Teil Wasser, erhitzt man die Lösung aber auf 100°, so erstarrt sie durch Ausscheidung von wasserunlöslichem Salz, wird beim Erkalten jedoch wieder flüssig. Kocht man eine Lösung von buttersaurem Calcium<sup>6</sup> auf, so werden 23% der bei 0° gelösten Menge gefällt.

(Etwas Ähnliches kommt auch bei wasserlöslichen Flüssigkeiten vor. So nach KEKULÉ und ZINCKE<sup>7</sup> 100 Teile Wasser bei 13° 12 Teile Paraldehyd; bei 30° trübt sich die Lösung und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte desselben wieder aus.)

Im Wasser gelöste Salze wird man häufig durch Zugabe von Alkohol oder Aceton ausfällen können. Dabei verfährt man oft auch so, daß man die wässrige Lösung in den Alkohol oder das Aceton gießt.

Viele Chlorhydrate sind in starker Salzsäure kaum löslich. Sie fallen aus ihren wässrigen Lösungen aus, wenn man salzsaures Gas in sie einleitet. Ebenso sind häufig Kalium- und Natriumsalze in starker Kali- oder Natronlauge unlöslich, so daß sie sich auf Zugabe dieser ausscheiden. Über Aussalzen, an welches diese beiden Methoden erinnern, haben wir schon früherliches im allgemeinen Teil Seite 133 gehört.

<sup>1</sup> Ann. 122. 183. — <sup>2</sup> B. 24. 1732. — <sup>3</sup> B. 16. 191.

<sup>4</sup> Ann. 182. 341. — <sup>5</sup> Ann. 146. 88.

<sup>6</sup> J. B. 1887. 1647. — <sup>7</sup> Ann. 162. 145.



Der Fall, daß Salze leichter in Alkohol als in Wasser löslich, ist selten. So beobachtete STRECKER,<sup>1</sup> daß cholsaures Barium in Alkohol löslich, als in Wasser löslich ist.

HEMILIAN<sup>2</sup> fand, daß das Bariumsalz der Methyltriphenylmetansäure in Wasser fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in kochendem 70prozentigen Alkohol löst und daraus krystallisiert erhalten werden kann.

Alkohollösliche Salze können häufig durch Äther resp. Petroläther gelöst werden. Namentlich organische Salze der Schwermetalle pflegen letzteren löslich zu sein. Doch fand GUSSEW<sup>3</sup> bereits in den dreißig Jahren des vorigen Jahrhunderts, daß ölsaures Blei sich leicht in Äther löst, und dasselbe gilt vom leinölsauren Calcium.<sup>4</sup> Diese Ätherlöslichkeit scheint vielen Salzen der Ölsäurereihe zuzukommen. So ist nach KUNZ und BEDDIES<sup>5</sup> das bromstearylensaure Barium nebst einigen Homologen ebenfalls in ihm löslich. Solche Salze eignen sich dann meist ausgenutzt zu Trennungen.

Auch Kupfersalze sind öfters in den verschiedenartigsten Solvenzien löslich.

### Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen ist nach LIMPRECHT<sup>6</sup> in vielen Fällen sehr geeignet über die Identität oder Verschiedenheit namens isomerer Verbindungen sich ein Urteil zu bilden. Bei Salzen z. B., bei denen Schmelzpunkts- oder Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind, welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, daß sie mit Leichtigkeit sicher erkannt werden kann, und bei denen auch der Krystallwassergehalt ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung der Löslichkeit nach LIMPRECHT ein nicht genug zu schätzendes Kriterium.

Nach V. MEYER<sup>7</sup> werden auf ihre Löslichkeit zu prüfende Substanzen in 50—60 ccm fassenden Reagenzgläsern in heißem Wasser gelöst. Nach erfolgter Lösung werden die Reagenzröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt, und wird ihr Inhalt mit scharfkantigen Glasstäben lange heftig umgerührt, bis er die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man läßt dann das Ganze zwei Stunden stehen, notiert die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der Reagenzröhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtert sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch ein trockenes Faltenfilter in einen mit dem Deckel gewogenen Tiegel und wägt die Flüssigkeit dann den Abdampfdruckstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Will man die Löslichkeit für heiß gesättigte Lösungen bestimmen, so filtert man die kochend heiß gesättigte Flüssigkeit durch ein in einem wärmten Trichter gebrachtes aschefreies Faltenfilter in ein mit einem passenden Stopfen versehenes vorher im leeren Zustande genau gewogenes Kochfläschchen. Nach 3—4 Stunden lüftet man den Verschluss, um etwaige Luftverdünnung auszugleichen, und wägt nun Flasche samt Inhalt. Hier-

<sup>1</sup> Ann. 67. 4. — <sup>2</sup> B. 16. 2364. — <sup>3</sup> Ann. 35. 197.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 1. 71. 170. — <sup>5</sup> B. 25. 484. — <sup>6</sup> B. 8. 350. — <sup>7</sup> B. 8. 999.

Die Lösung erst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschrank bei Gewichtskonstanz eingetrocknet. Die abermalige Wägung ergibt die Menge des in der kochenden Flüssigkeit gelöst gewesenen wasserfreien

zur Bestimmung des Gehalts an gelöster Substanz bei einer beliebigen Temperatur übergießt man das Salz mit einer bei der gewünschten Temperatur liegenden Menge des Lösungsmittels. Man stellt man das Ganze in ein auf den höchsten Grad gehaltenes Bad und schüttelt es mehrerer Stunden öfters um. Das Verfahren entspricht dem für gesättigte Lösungen. Die Methode, die keinen besonderen Apparat erfordert, ist nicht sehr genau. PAWLEY<sup>1</sup> hat nun neuerdings einen Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen beschrieben, der weit weniger kompliziert, als alle sonst für diesen Zweck angegebenen ist. Seine Konstruktion ist folgende:

Man das Probierröhrchen *A*, in welchem der zu untersuchende Körper und das Lösungsmittel befinden, reicht durch einen Korkstopfen das Röhrchen *C*, dessen Öffnung mit drei- oder vierfach zusammengelegter Gaze oder dünner Leinwand, die man mit einem Bindfaden befestigt, umwickelt ist. Das Probierröhrchen *A* steht vermittelst des Hakens *C* mit dem Wägegäßchen *B*, das während der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuches leer ist (vgl. Figur), in Verbindung.

Das Probierröhrchen *A*, sowie das Gäßchen *B* sind verbunden mit den Röhren *ER* und *DR<sub>1</sub>*, deren Enden mit Kautschukstopfen versehen sind. Vermittelst dieser Röhren kann durch den Apparat in einer oder anderen Richtung Luft durchgesaugt werden. An den Röhren *ER* und *DR<sub>1</sub>*

bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kühler *K* und *K<sub>1</sub>* ansetzt. Durch Ansaugen der Luft bei *R* wird ein Mischen der Lösung und Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch *R* wird die gesättigte Lösung, die durch die Gaze oder Leinwand filtriert wird, in das Wägegäßchen *B* hinübergedrückt. Nach der Ausführung eines Versuches wird das Wägegäßchen *B*, in dem die Temperatur bestimmt worden ist, beiseite gestellt, *B* abgekühlt, äußerlich getrocknet und gewogen. Nach dem Abwiegen wird die Lösung eingedampft.

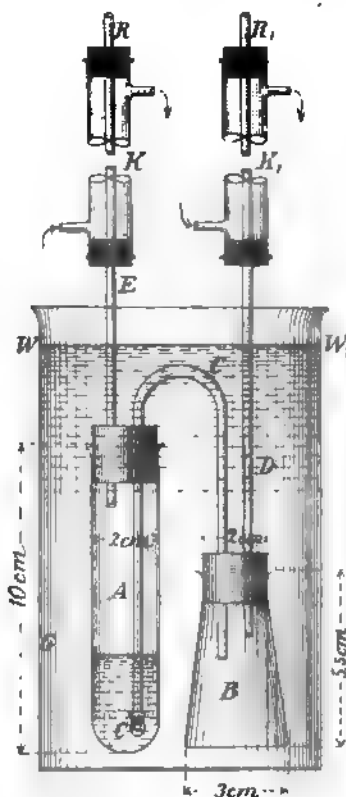


Fig. 111. Löslichkeitsbestimmung von Salzen bei verschiedenen Temperaturen.

<sup>1</sup> R. 32, 1040.

### Bestimmung des Krystallwassergehalts von Salzen.

Krystallwasserbestimmungen erfolgen meistens durch Erwärmen des betreffenden Salzes bis zum Austreiben dieses Wassers im Trockenschrank im luftverdünnten Raume. Auch beim Trocknen im luftverdünnten Raume kann man höhere Temperatur anwenden. Leitet man einen leichten Strom durch den erwärmten Apparat, welchen wir im Kapitel „Elementanalyse“ zum Trocknen von für diese bestimmten Substanzen abgebildet, so geht gerade auf diesem Wege das Trocknen bis zum konstanten Gewicht recht rasch vor sich.

JACOBSEN<sup>1</sup> bestimmt den Krystallwassergehalt von Säuren durch Titration mit Normalnatronlauge; in entsprechender Weise könnte man auch Basen verfahren.

Öfters läßt sich auch der Wassergehalt der Salze aus der Elementanalyse berechnen, was namentlich dann in Frage kommt, wenn Salze, die die Gewichtskonstanz des Rückstandes erzielt ist, sich zersetzen.

Ganz wie das Krystallwasser wird auch die Menge des Krystallalkohols, -chloroforms u. s. w. bestimmt.

Der Krystallwasserverlust ist bei manchen Körpern mit Änderung der Farbe verbunden. So werden z. B. die stahlblauen Nadeln des Paracetilnaphtylaminsulfats<sup>2</sup> während des Erwärmens auf 105° unter Verlust von 3 Mol. Wasser grün. Die metallisch-violette Oberflächenfarbe der Krystalle des m-Dibrom-p-oxybenzylidenanilins<sup>3</sup> ist durch einen Gehalt an Krystallalkohol bedingt. Dagegen scheidet sich derselbe Körper aus alkoholischen Lösungen in roten Krystallen aus.

### Salze und Doppelsalze mit anorganischen Basen und die quantitative Bestimmung der Base in ihnen.

Verfasser hält sich grössere Mengen von feuchtem Bleioxydhydrat, Zinkoxydhydrat, Kupferoxydhydrat vorrätig, die er in hohen Gefässen niederschlagen, und durch oft wiederholtes Abheben des erneuerten Wassers in Laufe von Wochen in diesen ausgewaschen hat. Schliesslich wird der Niederschlag in eine entsprechend grosse Flasche gegossen und in ihr bis zum Gebrauche aufbewahrt. Solche Fällungen sind in den Säuren, die entsprechende wasserlösliche Salze bilden, sehr leicht löslich, weit leichter als die käuflichen Karbonate und Oxyde.

Wir haben im vorangehenden des Zusammenhanges halber die Verbindungen zwischen freien Basen und Salzen auf Seite 452 besprochen, wir sie als Mittel zum Abscheiden der Basen kennen lernten. Im folgenden treffen wir nun die wahren Doppelsalze.

Doppelsalze der edlen Metalle wie solche mit Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid sind sehr lange bekannt. Das erste Chlorzinkdoppelsalz hat PETTENKOFER<sup>4</sup> dargestellt, und seitdem sind die Chloride wohl aller Metalle zur Doppelsalzgewinnung verwendet worden. Man erhält

<sup>1</sup> B. 15. 1854. — <sup>2</sup> B. 12. 229. — <sup>3</sup> B. 28. 3285. — <sup>4</sup> Ann. 52. 97.

neinen so, daß man zu den Lösungen der salzsauren Salze der Basen  
ride der Metalle setzt. Wenn nötig und wenn möglich, reinigt man  
h Umkrystallisieren. (Siehe weiterhin bei den einzelnen Metallen.)  
rigns kommen zwischen denselben Substanzen Doppelsalze von ver-  
er Zusammensetzung vor, die dann von der Menge des einen der an-  
en Materialien abhängt.

### Aluminiumsalze.

s Aluminiumsalz der Naphtalsäure<sup>1</sup>  $(C_{12}H_8O_4)_3Al_2 \cdot H_2O$  wird durch  
einer Alaunlösung zur Kaliumsalzlösung der Säure erhalten. Flockig  
nd geht es beim Kochen in Nadeln über. Diese verlieren ihr Krystall-  
bei 150°.

r Darstellung des Aluminiumsalzes einer  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure,<sup>2</sup> löst  
kg 69prozentiges Natriumsalz dieser Säure in etwa 60 Liter siedend  
Wasser und versetzt hierauf unter beständigem Rühren mit einer  
rierten heißen Lösung von 7 kg krystallisiertem Chlorbarium. Dadurch  
; Bariumsalz der Säure zunächst gallertartig aus, es geht aber nach  
; Rühren in gut auswaschbare Aggregate über. Sodann läßt man  
iskühlung erkalten und saugt die Krystalle ab. Das gut ausgewaschene  
salz wird hierauf mit der berechneten Menge Aluminiumsulfat um-

Das Bariumsalz wird zu dem Zweck in 40 Liter siedend heißem  
suspendiert und die nötige Menge Aluminiumsulfat in konzentrierter  
Lösung zugegeben. Das Filtrat vom schwefelsauren Barium wird kon-  
: Hierbei scheidet sich das naphtoldisulfosaure Aluminium (Alumnol)  
en Krusten ab, die getrocknet und gemahlen werden. Es ist im  
leicht löslich.

s neutrale Aluminiumacetat ist bekanntlich nur in Lösung darstellbar,  
rd im Laboratorium durch Auflösen von Aluminiumoxydhydrat in  
re, in den Fabriken durch Zusammengeben der Lösungen von Alumi-  
fat und Bleiacetat und nachherige Filtration bereitet. Die Lösung  
das Kochen nicht, indem unter Verlust von Essigsäure sich unlösliche  
; Salze ausscheiden, wovon ja in der Färberei der allerausgedehnteste  
ch gemacht wird.

ch ist es ATHENSTAEDT<sup>3</sup> 1896 gelungen auch leichtlösliche, haltbare  
verbindungen der essigsäuren Thonerde mit essigsäuren Alkalien zu  
n, die in starker Verdünnung selbst Siedehitze vertragen. Werden näm-  
ösungen, welche etwa 25% Aluminiumsubacetat  $Al_2(CH_3.COO)_4(OH)_2$   
en, mit gleichwertigen Mengen Natriumacetat bzw. Kaliumacetat oder  
niumacetat versetzt, so bilden sich Doppelsalze, welche sich aus der  
igen Lösung in mikroskopisch kleinen Nadeln gewinnen lassen und  
Austrocknen in mäßiger Wärme und Zerreiben in Pulverform erhalten  
n können. Diese Salze lösen sich auch in Alkohol klar auf. Auf  
l Subacetat kommt in ihnen 1 Mol. Alkaliacetat, so daß die Formel  
des Natriumdoppelsalzes  $Al_2Na(OH)_2(CH_3.COO)_5$  ist.

<sup>1</sup> Ann. 172. 272. — <sup>2</sup> D. R.-P. 74209. — <sup>3</sup> D. R.-P. 94851.

Das oxalsaure Aluminium-Kaliumsalz-Doppelsalz  $3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  erhält man<sup>1</sup> in grossen Krystallen durch Mischen der Komponenten in berechneter Menge und Krystallisierenlassen. Dampft man die Lösung des Salzes mit Kochsalz etwas ein, so bekommt man Krystalle des Tripels von der Formel  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

In Aluminiumsalzen wird man das Aluminium durch Glühen, wo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückbleibt, bestimmen.

### Ammoniumsalze.

Neutrale Ammoniumsalze wird man erhalten, wenn man die betreffende Säure in überschüssigem Ammoniak löst, und die Lösung im Exsikkator mit Kalihydrat oder auch wohl an freier Luft verdunsten läßt.

Sehr schwache organische Säuren lösen sich manchmal wohl auch in Ammoniak, verlieren dieses aber beim offenen Verdunsten der Lösung wieder, so daß schliesslich die unveränderte Säure zurückbleibt. In solchen Fällen kommt man öfters zu den meist gut krystallisierenden Ammoniumsalzen, wenn man in den Exsikkator auf einige angefeuchtete Ätzkalistücke Salmiak gibt, so daß die Verdunstung des Wassers in einer mit Ammoniak gesättigten Atmosphäre vor sich geht.

Weiter stellt man Ammoniumsalze sehr passend durch Einleiten in trockenem Ammoniakgas in ätherische oder benzolische Lösungen der Säuren dar, wobei sie meist quantitativ auszufallen pflegen.

Manchmal krystallisieren neutrale Ammoniumsalze nicht, wohl aber die sauren. So liegen z. B. die Verhältnisse bei der Äpfelsäure, deren neutrales Salz nicht krystallisiert, während aus verdünnter Salpetersäure das saure Salz  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 \cdot \text{COONH}_4$  in grossen Krystallen anschiesst. Und ebenso liegen die Verhältnisse bei der Maleinsäure.

FREUND und HORST<sup>2</sup> erhielten das saure Ammoniumsalz der Norbornensäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , indem sie zur wässrigen Lösung des neutralen Salzes die berechnete Menge freier Säure hinzufügten und eindampften.

Die Isovaleriansäure liefert ein übersaures Ammoniumsalz<sup>3</sup> von der Formel  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

Das Ammoniumsalz des Pentachlorphenols<sup>4</sup> ist in Wasser fast unlöslich, krystallisiert aus siedendem Ammoniak in Nadeln und ebenso aus Alkohol.

Nach PELLIZARI<sup>5</sup> absorbiert trockene o-Oxybenzoesäure (Salicylsäure) nur 1 Mol. Ammoniak, während m- und p-Oxybenzoesäure 2 Mol. absorbieren.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Salze wird man sie in Natronlauge destillieren, und im Destillat das Ammoniak titrimetrisch bestimmen. Wir finden hierüber Ausführliches im Schlusskapitel bei Besprechung des KJELDAHL'schen Stickstoffbestimmungsverfahrens.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 4. 135. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 3. 38. 457.

<sup>3</sup> B. 27. 337. — <sup>4</sup> B. Par. 27. 104. — <sup>5</sup> Ann. 48. 318. — <sup>6</sup> G. 14. 361.

### Antimonsalze.

Antimonsalze bzw. Antimonylverbindungen, in denen also SbO an die freie Wasserstoffatome tritt, sind nicht viele dargestellt, wenn auch eines von ihnen, das weinsaure Antimonylkalium, der Brechweinstein  $\text{—COOK}$

, besonders bekannt ist. CAUSSE<sup>1</sup> beschreibt eine saure  $\text{—COO.SbO}$

Verbindung zwischen Brenzkatechin und Antimonyl von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{O}\rangle\text{Sb}$ . Nach RÖSING<sup>2</sup> scheidet sich das Antimonylsalz der Pyrogallussäure SbO als wohlcharakterisierte Verbindung aus, wenn man zu einer Lösung von Brechweinstein konzentrierte Pyrogallussäurelösung setzt.

Bestimmung des Antimons benetzt man das Salz im Porzellantiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. und gießt dann 10 bis 20 fache seiner Menge an rauchender Salpetersäure zu. Man verdampft man im Wasserbade zur Trockne und glüht die zurückbleibende Masse von antimonsaurem Antimonoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  anhaltend, am besten in einem Gefäße mittels des Gebläses.

### Bleisalze.

Essigsaures Blei erhält man am besten durch Lösen von Bleioxyd in Wasser, von der man einen Überschufs anwendet, weil sonst die Lösung nicht krystallisiert. Außer in Wasser ist es leicht in 80prozentigem Alkohol löslich<sup>3</sup> dagegen unlöslich in absolutem Alkohol. Kocht man die Lösung mit Bleioxyd, so löst sich ein Teil von diesem, und man erhält das essigsaure Blei, den sogenannten Bleiessig, mit Hilfe dessen eine Unmenge Säuren sich als basische Bleisalze ausfällen lassen. Wir haben an einer anderen Stelle des Buches (Seite 91) darauf hingewiesen, daß nach FISCHER<sup>4</sup> besser thut, an Stelle dieses gewöhnlich verwendeten Bleiacetats, welches manche auf diesem Wege wohl fällbare Säuren mitfällt, das viel wirksamere reine zweifach basische Salz zu verwenden, dessen Herstellung angegeben.

ROSE<sup>5</sup> reinigte die Disulfanilsäure durch ihr saures Bleisalz, das er erhielt. Er hatte Sulfanilsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure während 7 Stunden auf 180° in Disulfanilsäure übergeführt. Die dicke Masse wurde in viel Wasser gegossen und mit Kalk neutralisiert. Nach weiterer Konzentration wurde aus dem Calciumsalz der Kalk durch Essigsäure und Alkohol als Gips ausgefällt. Nach dem Abdestillieren des Wassers wurde dann die eine Hälfte der rückständigen Säurelösung mit Bleiessig neutralisiert, worauf zum Filtrat die andere Hälfte zugegeben wurde. Es ließ sich bei weiterem Eindampfen sehr reines saures disulfanilsaures Bleisalz, das zur völligen Reinigung nochmals umkrystallisiert wurde, worauf

Or. 114. 1073. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 75. 185. — <sup>3</sup> B. 13. 1646.  
B. 27. 3195. — <sup>5</sup> Ann. 198. 2.

Zerlegung des im Wasser aufgeschwemmten Salzes durch Schwefelwasserstoff, die reine Säure lieferte.

LEWKOWITSCH<sup>1</sup> hat mitgeteilt, daß bei der Darstellung der Glycerinsäure aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff stets eine gewisse Menge in Lösung bleibt. Man sei daher gezwungen, wenn man sie ganz rein haben wolle, sie aus ihrem Calciumsalz mittels Oxalsäure abzuscheiden.

Verfasser hatte Gelegenheit sich zu überzeugen, daß die Zerlegung glycerinsäuren Bleis auf diesem Wege aber nur dann unvollkommen ist, wenn die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung zu konzentriert war. Das ist ein Verhalten, welches, wie nebenbei bemerkt sein möge, viele organische Metallsalzlösungen zeigen. So fand Verfasser, daß das Kupfer aus glycerinsäurem Kupfer in zu konzentrierter Lösung noch schlechter niedergeschlagen wird als das Blei aus dem Bleisalz.

Es ist das übrigens eine Thatsache ganz allgemeiner Natur, da sie auch für anorganische Salze gilt. Denn auch aus einer zu konzentrierten Calciummagnesiumlösung, welche Chlorblei<sup>2</sup> enthält, gelingt die völlige Ausfällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff nicht. Sie gelingt auch hier erst bei reichlicher Verdünnung.

In Bleisalzen bestimmt man das Blei durch Abbrauchen mit Schwefelsäure als  $\text{PbSO}_4$ .

### Bariumsalze.

Die Eigenschaften der Bariumsalze von chemisch einander sehr verschiedenen Verbindungen variieren öfters derart, daß sie besonders gut zur Trennung dienen können.

Die meisten wasserlöslichen Bariumsalze gewinnt man so, daß man sie in überschüssigem Barytwasser löst, und hernach den Überschuss durch Kohlensäure fortnimmt.

Man ist hierbei nicht nur auf wässrige Lösungen angewiesen. Erstens wird Barytwasser durch Alkohol nicht gefällt, und zweitens löst sich wasserfreier Ätzbaryt sowohl in Methylalkohol wie in Äthylalkohol. Da die Bariumsalze alkohollöslich sind, ist diese Kenntnis häufig von Wert.

Weiter kann man auch vom Bariumkarbonat ausgehen, indem man es mit Säurelösung mit diesem schüttelt. Die völlige Neutralisation mancher Säuren gelingt aber auf diesem Wege nicht. Wenigstens soll Apfelsäure auf diesem Wege nicht völlig neutralisierbar sein, sondern man soll dieses erst durch schließlichen Zusatz von Barytwasser erreichen können. Wenn man jedoch in der Kälte gefälltes gut ausgewaschenes Bariumkarbonat benutzt, wird auch diese Säure durch längeres Schütteln auf diesem Wege sich ganz stumpfen lassen.

BERTHELOT<sup>3</sup> empfiehlt folgende Art der Überführung von Kaliumlösliche Bariumsalze. Man fällt die Kaliumsalzlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, giebt zum Filtrat einen Überschuss von Bariumkarbonat und filtriert nochmals. Oder man fügt zur Kaliumsalzlösung die theoretische Menge

<sup>1</sup> B. 24. R. 653. — <sup>2</sup> Ar. 1890. 495. — <sup>3</sup> Cr. 109. 227.



schwefelsäure und setzt das etwa 10fache Quantum an absolutem Alkohol zu, worauf das Kaliumsulfat ausfällt. Die Lösung der freien Säure kann mehr direkt oder nach vorherigem Abdestillieren des Alkohols mit Natriumkarbonat behandelt.

Die unlöslichen Bariumsalze erhält man durch doppelte Umsetzung.

Die Bariumsalze pflegen meist reguläre Zusammensetzung zu zeigen, und nur selten stößt man auf saure Salze.

Selbst in Säuren neben Karboxylgruppen auch Sulfogruppen vorhanden, kann man auch aus diesen, wenn man sie mit Ätzbaryt oder Karbonat neutrale Salze erhalten. Fällt man aber ein saures Natriumsalz wie Oxynaphtoesulfosäure<sup>1</sup>  $C_{10}H_6(OH)(COOH)(SO_3Na)$  mit Chlorbarium, so erhält man einen Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann und der sich ebenfalls als saures Bariumsalz  $[C_{10}H_6(OH)(COOH)]_2Ba$  erweist. Behandelt man aber die Sulfosäure selbst mit Bariumcarbonat, so bekommt man das neutrale Bariumsalz  $C_{10}H_6(OH)\langle\begin{smallmatrix} COO \\ SO_3 \end{smallmatrix}\rangle Ba$ .

Auch kompliziert zusammengesetzte organisch saure Bariumsalze kommen vor, wie bei der Glukuronsäure.<sup>2</sup> Dieses merkwürdige Salz zeichnet sich auch dadurch aus, daß es von gelber Farbe ist.

REBIG hatte die Inosinsäure aus Fleisch dargestellt, und für eine phosphorhaltige Substanz gehalten. HAISER<sup>3</sup> hat sie später aus dem LIEBIG'schen Inosinextrakt gewonnen, und sie aus diesem in Form ihres Bariumsalzes abgetrennt, welches die Formel  $C_{10}H_{11}N_4PBaO_8 + 7\frac{1}{2}H_2O$  hat. Von diesem Salz entweichen  $6\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser bei  $100^\circ$  unter gewöhnlichem Druck, das Molekül aber erst bei  $100^\circ$  im Vakuum.

Für kommen nun zur Besprechung einiger Fälle, in welchen die eingangs erwähnte wichtige Eigenschaft der Bariumsalze, daß sie, wenn sie auch chemisch einander sehr nahestehenden Verbindungen z. B. homologen oder u. s. w. stammen, dennoch so scharf voneinander abweichende Eigenschaften zeigen, daß sie öfters selbst zur quantitativen Trennung dieser Verbindungen dienen können.

LATAU und LABBÉ<sup>4</sup> haben eine Trennung des Citronellals  $C_{10}H_{18}O$  vom Citral  $C_{10}H_{16}O$ , welche Aldehyde nebeneinander in ätherischen Ölen vorkommen und z. B. die Hauptbestandteile des Citronenöls bilden, aufgefunden, die darauf beruht, daß das Citronellalnatriumbisulfit mit Bariumchloridlösung einen Niederschlag giebt, während das Citralnatriumbisulfit dieses nicht tut. Sie verfahren bei ihrem Trennungsverfahren so:

Man schüttelt 500 g Citronellöl mit dem gleichen Volumen konzentrierter Citronellalnatriumbisulfitlösung und  $\frac{1}{3}$  Volum Äther 2 bis 3 Stunden lang. Zu dem erhaltenen Brei setzt man Wasser. Dabei gehen Citral- und Citronellal in Lösung, und die anderen Bestandteile des Citronellaöls scheiden sich als obere Schicht ab. Nach dem Entfernen dieser setzt man zur Citronellal-Lösung eine konzentrierte Bariumchloridlösung. Der weiße Niederschlag des Citronellalbariumbisulfits wird abfiltriert, einige Male mit Wasser

<sup>1</sup> Z. 22. 788. — <sup>2</sup> Z. 3. 442. und A. Pth. 28. 355. — <sup>3</sup> M. Ch. 16. 190.  
<sup>4</sup> R.-P. 101540.

gewaschen und noch feucht in alkoholisches Kali gebracht, wodurch Citronellalbariumbisulfit schon in der Kälte wieder in Citronellal und organisches Bariumsalz zerlegt wird. Ohne das Citronellal vom Bariumsalz trennen, fällt man noch durch Einleiten von Kohlensäure den Rest des Al als Alkalikarbonat und trennt die alkoholische Lösung vom Niederschlag. Man destilliert sodann den Alkohol in der Luftpumpe ab und reinigt das zurückgebliebene Citronellal durch Waschen mit Wasser. Die Ausbeute beträgt 25 %. Das im Filtrate vom Citronellalbariumbisulfit sich findende Citronellalbisulfit zersetzt man durch wässrige Kalilauge und extrahiert das Citronellal mit Äther. Letzteren destilliert man in der Luftpumpe ab, und reinigt das Citronellal ebenfalls durch Waschen mit Wasser. Ausbeute an Citral 5 %.

Lemongrasöl liefert auf diesem Wege 55 % Citronellal und 4 % Citral. Das Verfahren mag bei Gemischen von synthetischen Aldehyden ebenfalls verwendbar sein.

Die Reindarstellung des Guajakols  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$  aus dem Buchenholzkreosol, welches ein Gemisch einer grossen Anzahl von Substanzen ist, hat bisher darauf, daß man HLASIWETZ<sup>1</sup> folgend durch Zugabe von Kali die Rohphenole in Kaliumsalze verwandelte, und dann das erhaltene Gemisch mit Äther und Alkohol extrahierte, worauf schwerlösliches Guajakolkalium zurückblieb. Jetzt führt sie HEYDEN<sup>2</sup> so aus, daß er die Bariumsalze der Phenole zur Trennung heranzieht. Z. B. werden 40 kg Kreosol aus Buchenholzteer mit 64 kg rohem, in 150 Liter heissem Wasser gelöstem Bariumhydrat gemischt. Man filtriert nach dem Erkalten den Krystallbrei ab, wäscht den Rückstand, wäscht ihn nochmals mit Wasser und scheidet darauf durch Zusatz von Salzsäure das nunmehr schon recht reine Guajakol ab, welches aber je nach dem Ausgangsprodukte immer noch mehr oder weniger Kalium enthält. Aus der angesäuerten Masse wird dieses Gemisch von Guajakol und Kreosol durch Wasserdampf übergetrieben. Dasselbe giebt nunmehr mit starker wässriger Kalilauge ein sofort erstarrendes Kaliumsalz, das man reinem Guajakolkalium.

Zur Bestimmung des Bariumgehalts der Salze raucht man sie mit Schwefelsäure ab. Da sich beim schließlichen Glühen mit der organischen Substanz etwas Schwefelbarium zu bilden pflegt, was man am Schwefelwasserstoff nach Zugabe von etwas Salzsäure erkennt, feuchtet man, um dem durch den bedingten Gewichtsverlust vorzubeugen nach dem Erkalten nochmals verdünnter Schwefelsäure an und glüht schließlich weiter.

Will man aber die Zerstörung der organischen Säure, die dieses Verfahren mit sich bringt, vermeiden, so verfährt man nach SCHOTTEN<sup>3</sup> so, man ca. 1 g des Salzes mit Wasser und 1,5 bis 2 g Soda im Becherglas auf dem Wasserbade mehrere Stunden unter zeitweiligem Umrühren erhitzt, das Bariumkarbonat am Boden liegt und die darüberstehende Flüssigkeit klar ist. Nach dem völligen Auswaschen des Bariumkarbonats auf einem Filter stellt man sodann das Becherglas mit Spuren des darin gebliebenen Niederschlages wieder unter das Filter, gießt wiederholt warme ganz verdünnte Salzsäure durch das Filter, und wäscht völlig aus. Diese salzsaure Lösung

<sup>1</sup> Ann. 106. 339. — <sup>2</sup> D. R.-P. 66003. — <sup>3</sup> Z. 10. 178.

inmehr siedend mit siedender<sup>1</sup> Schwefelsäure gefällt u. s. w., und das in gut filtrierender Form erhaltene Bariumsulfat auf dem schon an Filter gesammelt. Die besonderen Vorzüge der Methode bestehen in der Möglichkeit grössere Substanzmengen zur Analyse verwenden zu können, ohne die wertvolle organische Substanz zu verlieren.

### Calciumsalz.

Die wasserlöslichen Calciumsalze werden meist durch Lösen der Säuren im Wasser (Kalkmilch) und Entfernen des Überschusses an diesem durch Kohlensäure gewonnen. Da die Kohlensäure hierbei einen Teil des Kalkes als Calciumbikarbonat in Lösung hält, muß man die mit ihr behandelte Flüssigkeit vor der Filtration zur Überführung des Bikarbonats in das unlösliche Calciummonokarbonat stark kochen. Ist das nicht angebracht, so kann man sich etwa wie SCHULZE und STEIGER<sup>2</sup> zu helfen suchen und die Flüssigkeit 24 Stunden in offener Schale an der Luft stehen lassen, um auf diesem Wege zu erreichen, daß das Bikarbonat sich unter Abscheidung von Kohlensäure möglichst zersetzt.

Weiter erhält man Calciumsalze durch Schütteln der Lösungen von Säuren mit Calciumcarbonat.

Auch saure Calciumsalze sind bekannt, so das von LIEBIG<sup>3</sup> beschriebene äpfelsaure Calcium.

Ebenso zeigen Calciumsalze Krystallwassergehalte aller Art, so krystallisiert das malonsaure Calcium mit  $1\frac{3}{4}$  Mol., indem seine Formel der Zusammensetzung  $\text{CaC}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 1\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Unlösliche Calciumsalze erhält man durch doppelte Umsetzung.

Die Calciumsalze der primären Alkohole erhält man nach DESTREM<sup>4</sup> durch Erhitzen dieser im wasserfreien Zustande mit CaO (oder BaO) auf bis 130°. Gegen Wasser sind sie ganz unbeständig.

Die Calciumverbindungen der Phenole gewinnt man nach NIEDERMEYER<sup>5</sup> so, daß man das jeweiligen benutzte Phenol in geringem Überschuss, zwar in Äther gelöst, auf fein gepulverten gelöschten Kalk einwirken läßt. Die Mischung bleibt 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, dann wird der Äther abdestilliert und hierauf die so erhaltene breiige Substanz in einem unter Umrühren zur völligen Trockne gedampft. Die erhaltene körnige Substanz löst sich hernach in Wasser nahezu wieder völlig auf. Über den Nachweis solcher Calciumsalze zur Trennung isomerer Verbindungen hören wir weiter in dem dieser Frage gewidmeten Kapitel.

Zu den Calciumverbindungen der Zucker kommt man etwa, wie es für den Rohrzucker schon SOUBEIRAN<sup>6</sup> empfohlen hat, indem man eine Lösung von 1 Mol. des Zuckers und 1 Mol. Ätzkalk mit Alkohol ausfällt.

In Calciumsalzen bestimmt man das Calcium durch Abbrauchen mit Oxalsäure als Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$ .

<sup>1</sup> LANGE. Sodaindustrie Braunschweig 1879. 1. 93.

<sup>2</sup> Z. 11. 47. — <sup>3</sup> Ann. 28. 259. — <sup>4</sup> Ann. Ch. Ph. 5. 27. 7. — <sup>5</sup> B. 15. 1120.

<sup>6</sup> Ann. 43. 229.

Will man die Säure nicht darangeben, so wird man *mutatis mutandis* das Verfahren, wie es SCHOTTEN für Bariumsalze (siehe bei diesen) empfahl oder sich an das Verfahren E. FISCHERS<sup>1</sup> halten, der wasserlösliche aus Calciumsalzen so frei zu machen empfiehlt, daß man das gepulverte in eine verdünnte Lösung von Oxalsäure, von der ungefähr die bei Menge angewandt wird, einträgt, wodurch das Calcium quantitativ werden muß. Den kleinen Überschuss an Oxalsäure fällt man schließlich wieder mit Calciumkarbonat aus, und kommt so zur Lösung der organischen Säure.

### Cadmiumsalze.

Cadmiumsalze selbst und Cadmiumdoppelsalze pflegen gut zu kristallisieren.

E. FISCHER hat sie häufig zur Reinigung von Säuren in der Gruppe angewandt. So kam er<sup>2</sup> vom rohen ribonsauren Calciumsalz derart, daß der Kalk genau mit Oxalsäure ausgefällt, und das Filtrat mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang nur noch schwach sauren Reaktion gekocht wurde. Wird die mit Thiermilch behandelte Flüssigkeit zum Sirup verdampft, so scheidet sich sodann nach längerem Stehen das Cadmiumsalz der Ribonsäure in feinen Nadeln aus.

FISCHER und FAY<sup>3</sup> fanden, daß für die Idonsäure außer dem Bromcadmium die kristallisierte Verbindung ihres Cadmiumsalzes mit Bromcadmium charakteristisch ist, weshalb sie sie auch zur Feststellung der Formel benutzten. Dieses Doppelsalz zu erhalten, wird die Idonsäure mit der gleichen Menge Cadmiumhydroxyd und der zwanzigfachen Menge Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat nach Zugabe der berechneten Menge Bromcadmium zum Sirup verdampft, worauf sich beim Stehen das Doppelsalz in kleinen Krystallen von der Zusammensetzung  $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2$  ausscheidet. Das neutrale Cadmiumsalz der Säure ist amorph, eben wie das Calcium — Barium — und Bleisalz. In gleicher Weise reinigten FISCHER und BROMBERG<sup>4</sup> die Xylonsäure als Cadmiumxylonobromid  $(C_8H_7O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$ . Der Entdecker dieserartiger Doppelverbindungen ist BERTRAND.

Das Cadmium bestimmt man am besten als Oxyd. Denn Cadmiumbestimmungen, welche durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Ammonium und Glühen des Niederschlages ausgeführt werden, geben sehr unsichere Resultate. Die zu niedrig gefundenen Cadmiumgehalte rühren von dem unvermeidlichen Sichverflüchtigen von Spuren Metall des am Filter hängen bleibenden Niederschlages her. Besser und übereinstimmender werden daher nach BARTH und HILF die Resultate bei Ausführung der Analyse durch Übergießen der Salzlösung mit rauchender Salpetersäure, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholung der Operation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Der trocknete Rückstand wird schließlich vorsichtig erhitzt, und das hinterbleibende Oxyd andauernd stark geglüht.

<sup>1</sup> B. 24. 1842. — <sup>2</sup> B. 24. 4217. — <sup>3</sup> B. 28. 1677. — <sup>4</sup> B. 29. 581.

<sup>5</sup> Ann. 122. 104.

### Chromsalze.

**Chromoxalat**  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  erhält man beim Ausfällen einer Chromacetat-  
lösung mit Oxalsäure im Kohlensäurestrom. Chromoxalat  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$   
wird beim Auflösen von Chromhydroxyd in wässriger Oxalsäurelösung  
bestimmt das Chrom als Chromoxyd.

### Eisensalze.

Organische Eisensalze sind weder in Form von Oxyd- noch Oxydulver-  
bindungen beliebt. Meist sind sie wohl auch nach Art des kaum krystallisiert  
bleibenden essigsauren Eisens nicht krystallisierbar. Doch kann diese  
Eigenschaft hinsichtlich der Oxydverbindungen nicht mehr aufrecht erhalten werden.  
Nur Diketone (also nicht Säuren) ganz regulär zusammengesetzte Salze  
in Oxydform, und sind auch gut krystallisierende Eisenchloriddoppel-  
salze erhaltbar. Wir stellen im folgenden die Diketonsalze hinter  
die Eisensalze, weil wir an sie die quantitative Bestimmung des Eisens an-  
zusetzen wollen.

**BAMBERGER** und **WILLIAMSON**<sup>1</sup> fanden, kann man Eisendoppelsalze  
bilden, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Tetrahydrochinolin er-  
zeugt, wenn man zu ihren Lösungen in rauchender Salzsäure Eisenchlorid-  
lösung zusetzt. Verfährt man z. B. so mit dem Dekahydrochinolin, so entsteht  
bei Fällung eines Eisendoppelsalzes, das aus Alkohol in goldgelben,  
nadelartigen Nadeln krystallisiert.

**HERMANN** und **LEVY**<sup>2</sup> verrieben 10 g Nitrophenyl-o-phenylendiamin-  
mit 75 ccm Eisessig und 10 ccm 10prozentiger wässriger Schwefelsäure,  
das Gemisch in einen Kolben, fügten unter gutem Schütteln 5,5 fein  
getrocknetes  $\beta$ -Naphtochinon hinzu, und ließen unter Schütteln in Eiswasser  
bis sich alles gelöst hatte. Diese Lösung wurde dann in dünnem  
Strom in ein Gemisch von 500 ccm Wasser, 25 ccm verdünnter Schwefel-  
säure und 50 g Eis gegeben, worauf nach gutem Umschütteln sogleich in eine  
konzentrierte Lösung von 100 g Eisenchlorid filtriert wurde. Das Eisendoppel-  
salz fiel als sandiges rotes Pulver aus, das sich nicht ohne Zersetzung um-  
zuwandeln läßt. Es erweist sich als ein Doppelsalz von Eisenchlorid mit  
dem 2-Nitrophenylisonaphthophenazonium  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{FeCl}_4$ .

**MEYER**<sup>3</sup> beobachtete beim Studium der Diketone, daß während Eisen-  
in der alkoholischen Lösung dieser Körper nur eine rote Färbung  
auftritt, wässriges Eisenacetat, d. h. eine Mischung von Eisenchlorid und  
Acetat die neutralen Eisensalze von der dem Ferriacetylaceton ( $\text{C}_6\text{H}_7$   
entsprechenden normalen Zusammensetzung ausfällt. In dieser Weise  
auch das Eisensalz des Oxymethylenkampfers  $((\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O})=\text{CHO})_3\text{Fe}$ .

Zur Darstellung dieses Ferrisalzes wurde ein Teil Oxymethylen-  
in Methylalkohol gelöst, und dazu die möglichst konzentrierte wässrige  
Lösung von 1 Teil sublimiertem Eisenchlorid und 3 Teilen Kaliumacetat, die  
schon teilweise gelöst waren, allmählich zugesetzt. Ist genügend Methyl-

<sup>1</sup> 27. 1466. — <sup>2</sup> B. 31. 3098. — <sup>3</sup> Ann. 281. 341.

alkohol zugegen, so fällt das Ferrisalz gleich oder nach kurzem Stehen der tiefdunkel gefärbten Lösung als krystallinischer schwarzvioletter Niederschlag aus, der sich aus Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Das Ferrisalz scheint etwas flüchtig zu sein, da beim Erhitzen namentlich im Vakuum ein rötliches Sublimat auftritt, der größte Teil wird allerdings zersetzt. Ein ähnliches Eisensalz<sup>1</sup> erhielt er, als er zur alkoholischen Lösung des Methyl-oxydoxalsäureäthylesters erst alkoholische Eisenchloridlösung und dann wenig Natriumacetat im Molekularverhältnis 3:1:3 zufügte, in bordeauxroten Krystallen.

Die Bestimmung des Eisens aus dem Rückstande bei der Verbrennung giebt bei solchen Salzen meist zu niedrige Resultate eben wegen ihrer Flüchtigkeit. Am besten bestimmt man das Eisen separat, indem man einige Milligramme erst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure eindampft, hierauf vorsichtig erhitzt und schliesslich über dem Gebläse glüht. Wegen der reduzierenden Wirkung der Kohle ist die Behandlung mit Salpetersäure nach dem Glühen zweckmässig zu wiederholen.

### Goldsalze.

Bei Goldsalzen handelt es sich beinahe nie um die Verbindung von Gold mit einer organischen Säure, sondern fast stets um die Doppelverbindung einer salzsauren Base mit Goldchlorid von der allgemeinen Formel  $B.HCl.AuCl_3$ , welche Doppelsalze meist gut krystallisieren. In ihnen kommt auf 1 Mol. Base auf 1 Mol. Goldchlorid.

STENHOUSE<sup>2</sup> erhielt, als er eine Lösung von Spartein mit Goldchlorid versetzte, einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sehr schwer in Wasser und Alkohol löslich ist, aber aus Salzsäure umkrystallisiert werden kann. MILLS<sup>3</sup> stellte später durch Analyse seine Formel  $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$  auf.

Setzt man Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Strychnin, entsteht nach NICHOLSON und ABEL<sup>4</sup> ein voluminöser hellgelber Niederschlag des Doppelsalzes  $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl.AuCl_3$ , welchen man aus Alkohol umkrystallisieren kann. Dagegen zersetzt er sich, wenn man ihn aus siedendem Wasser umzukrystallisieren versucht.

Als WILLSTÄTTER<sup>5</sup> zur Lösung des chlorwasserstoffsäuren  $\alpha$ -Cocains eine Goldchloridlösung setzte, fiel ein gelber Brei, der bei gelindem Erhitzen pulverig wurde. Krystallisiert man ihn aus Methylalkohol um, so erhält man das goldchlorwasserstoffsäure  $\alpha$ -Cocain in Blättchen  $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$ .

Als SELLE<sup>6</sup> salzsaures Stylophorin in heissem Wasser löste, und ein Tropfen Salzsäure und Goldchloridlösung im Überschuss zusetzte, fiel ein gelber Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Krystallen erhalten wurde.

Auch Krystallwassergehalt ist bei Golddoppelsalzen beobachtet worden. Während NICHOLSON<sup>7</sup> das Koffeingoldchlorid als wasserfrei beschreibt, theilt BIEDERMANN<sup>8</sup> mit, daß sich, wenn man eine heisse, verdünnte Lösung

<sup>1</sup> Ann. 291. 128. — <sup>2</sup> Ann. 78. 28. — <sup>3</sup> Ann. 125. 74. — <sup>4</sup> Ann. 71. 96.

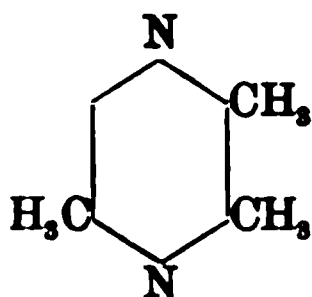
<sup>5</sup> B. 29. 2226. — <sup>6</sup> Ar. 1890. 102. — <sup>7</sup> Ann. 62. 71. — <sup>8</sup> Ar. 1893. 182.



n in verdünnter Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Gold-  
1 zusammenbringt, beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten  
salzes in Blättchen von der Formel  $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$ ,  
mit 2 Mol. Krystallwasser ausscheidet, und SCHMIDT<sup>1</sup> hat gezeigt, daß  
synthetische Koffein sich ebenso verhält.

Mit 3 Mol. Wasser krystallisiert das Doppelsalz des  $\beta$ -Dimethylpiperazins<sup>2</sup>  
 $N_2 \cdot 2HCl \cdot AuCl_3 + 3H_2O$ , während das der  $\alpha$ -Verbindung sich wasserfrei  
scheidet.

Das normale Goldsalz des Trimethylpyrazins



$C_7H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$  scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der  
auf Zusatz von Goldchlorid zunächst in Öltropfen ab, welche sich jedoch  
in prächtige Krystalle umwandeln. Im wasserhaltigen Zustande schmilzt  
hon auf dem Wasserbade, wasserfrei erst bei  $110^\circ$  ohne Zersetzung (!).  
rend es aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden kann, geht  
sch BRANDES und STÖHR<sup>3</sup> beim Übergießen mit Wasser oder Erhitzen  
ihm allein in das modifizierte Salz  $C_7H_{10}N_2 \cdot AuCl_3$  über, welches erst  
 $137-138^\circ$  schmilzt und sich bei wenig gesteigerter Temperatur zersetzt.  
Auch SALKOWSKI<sup>4</sup> hat recht kompliziert zusammengesetzte Golddoppelsalze  
3-Amidovaleriansäure beschrieben.

Bei sehr empfindlichen Basen, welche z. B. ein gut krystallisierendes  
at geben, kommt es vor, daß Goldchlorid (und auch Platinchlorid) auf  
eradezu als Oxydationsmittel wirkt. So gelang es HOFFMANN<sup>5</sup> aus diesem  
nde nicht, das Golddoppelsalz des Diamidophenylsulfids zu erhalten, weil  
lurch das Goldchlorid sofort verändert wird.

Den Metallgehalt der Golddoppelsalze bestimmt man durch Glühen.

Sollte man ihn aus irgend einem Grunde als Schwefelgold abscheiden  
len, so ist zu beachten, daß nach LEVOL<sup>6</sup> Schwefelwasserstoff nur in der  
te Schwefelgold, in der Hitze aber Gold fällt. Die Reaktion vollzieht sich  
n nach der Gleichung



Will man außer dem Golde noch das Chlor bestimmen, so verfährt man  
sch SCHEIBLER<sup>6</sup> so, daß man eine abgewogene Quantität des Goldsalzes  
mp. Platinsalzes) in Wasser löst, oder bei schwer löslichen Verbindungen  
r darin suspendiert und mit Magnesiumband in Berührung bringt, wodurch  
n Gold (Platin) in metallischem Zustande unter Wasserstoffentwicklung  
fällt wird. Man operiert in der Kälte oder bei schwer löslichen Substanzen  
f dem Wasserbade; auch kann man die Flüssigkeit ansäuern. Die mittels

<sup>1</sup> Ar. 1883. 661. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 47. 11. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 53. 504.

<sup>4</sup> B. 81. 783. — <sup>5</sup> B. 27. 2811. — <sup>6</sup> B. 2. 295.



Magnesium abgeschiedenen Metalle werden durch Dekantieren und Filtrieren ausgewaschen. Ist dieses geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche zur Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann nochmals mit Wasser, in dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiumoxydhydrat zu beseitigen.

### Kaliumsalze.

Kaliumsalze werden im allgemeinen als in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Natriumsalzen gleichstehend erachtet. Wenn das auch meist der Fall ist, mag, so kann auch so manche Reaktion daran scheitern oder weit ungünstig verlaufen, weil eben statt des Kaliumsalzes das betreffende Natriumsalz Anwendung gelangt ist.

Gehen wir gelegentlich der folgenden Mitteilung etwas näher auf diesen Gegenstand ein. STOERMER und BROCKERHOF<sup>1</sup> liessen zur Darstellung von p-Nitrophenacetol Chloraceton auf p-Nitrophenolnatrium



wirken, fanden dann aber, daß die Reaktion mit dem Kaliumsalz weit besser verläuft. Die Reaktion tritt hier nämlich rascher ein, wodurch den starken Nebenzersetzungen vorgebeugt wird. Bei Anwendung des Kaliumsalzes, welches sie mit Chloraceton übergossen, worauf sie nicht ganz 3 Stunden am Rückflusskühler bis zu dessen Siedepunkt erhitzten, erhielten sie 50% der theoretischen Ausbeute. Wäre es aber nicht vielleicht noch richtiger, in solchen Fällen Silbersalze anzuwenden. Dazu wird man derartige Phenolnatriumverbindungen mit salpetersaurem Silber umsetzen, das Silbersalz absaugen und mit Alkohol und Äther waschen. Das hierauf ohne Anwendung von Wärme durch Liegen an der Luft getrocknete Silbersalz wird sich dem gechlorten Körper oft schon in der Kälte, und dann meist quantitativ umsetzen. Nach des Verfassers Erfahrungen wird man bei dieser Art arbeiten oft sogar wegen der zu heftigen Einwirkung Verdünnungen zugeben müssen. Andererseits mag auch in manchen Fällen wiederum Erwärmen nötig sein.

Kaliumsalze werden zumeist durch Auflösen der Säuren in Kaliumhydroxyd oder Pottaschelösung dargestellt.

Hat man unlösliche Salze der Schwermetalle, z. B. ein Bleisalz oder ein Silbersalz oder auch z. B. ein Bariumsalz ins Kaliumsalz überzuführen, digeriert man sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Kaliumkarbonat, wobei die Umsetzung quantitativ verläuft. Man kann das Gemisch auch auf dem Wasserbade gradezu zur Trockne dampfen, und hernach mit Wasser ausziehen. Dann geht neben dem Überschuss der Pottasche das organischsaure Kaliumsalz in Lösung. Will man nur das organischsaure Kaliumsalz aus dem Rückstand ausziehen, so digeriert man siedend mit etwa 80 prozentiger

<sup>1</sup> B. 30. 1633.

BARTH und SCHMIDT<sup>1</sup> ihn fast absolut nehmen, da sonst zu viel mit in Lösung geht. Ist aber das organischsaure Salz im absolut gar zu schwer löslich, so ist es am besten, in wässriger erst das Chlorkalium mit Silbersulfat in Kaliumsulfat überzuführen, won in 70prozentigem Alkohol so gut wie unlöslich ist.

end sich Säuren (abgesehen von den ganz schwachen, die Kohlenstoff mehr auszutreiben vermögen) gegenüber Kaliumhydrat und kohlenstoff gleich verhalten, gilt von den Phenolen, daß sie sich wohl in Alkalien vereinigen, aber kohlensaure Alkalien nicht zu zerlegen.

Dieses Verhalten giebt daher eine bequeme Trennungsmethode sich in einer Lösung Säuren und Phenole gleichzeitig befinden. Aber von kohlensaurem Kalium führt man die Säuren in Salze über, und sodann die Phenole aus der Lösung mit Äther aus. Wie weiter in der abweichenden Verhalten der Phenole und sauren Phenolestermasse zur Reindarstellung der sauren Ester dienen kann, ersieht man folgendem.

Es<sup>2</sup> der Entdecker des Phenols im Steinkohlenteer, hat das soeben Verhalten schon gefunden, und nach ihm vereinigen sich Phenole mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen, welche begierig Kohlensäure aufnehmen und sich dabei zersetzen, während nach seinen weiteren Angaben die Alkalien selbst beim Erhitzen durch Phenole nicht zerlegt werden. Im Gegensatz hierzu berichtet BAUMANN,<sup>3</sup> daß Phenol bei anhaltendem mit Kaliumkarbonatlösung Kohlensäure austreibt. LEDERER<sup>4</sup> machte die Beobachtung, daß hydroxylierte Phenolester, so nahe sie sonst in Eigenschaften dem Phenol stehen, gegenüber Kaliumkarbonat ein ganz anderes Verhalten zeigen. Sie besitzen nämlich die Fähigkeit mit Kalium zu verbinden, wenn auch keine eigentlichen Salze so doch krystallisierte Verbindungen, eine Eigenschaft, welche dem Phenol selbst und seinen Alkalien völlig abgeht.

Die Kaliumverbindungen der sauren Phenolester sind

Dieses Verhalten der hydroxylierten Phenolester gegen Kaliumkarbonat kann nun vorteilhaft zu ihrer Gewinnung aus Gemengen mit Phenolen aus Holzteerölen, oder aus Nelkenöl, wo sie mit Terpenen gemischt sind u. s. w., dienen.

LEDERER reibt zu dem Zweck 1 Teil flüssiges Guajakol  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ O.O \end{smallmatrix}$  welches also ein saurer Phenoläther ist, mit 1 Teil Kaliumkarbonat und Zusatz von etwas Wasser zusammen. Je nach dem Gehalte an Guajakol bildet sich sofort oder nach kurzer Zeit eine ölig durchtränkte Krystallmasse, welche nach Beendigung der Einwirkung mit Äther oder dergleichen angerührt und durch Absaugen oder Abpressen von der Lauge getrennt wird. Durch Zersetzen mit Kohlensäure oder verdünnten Säuren wird aus der Doppelverbindung das Guajakol dann wieder abgeschieden, und durch Destillation im Wasserdampfströme von geringen Mengen harziger Produkte befreit. Das so erhaltene Präparat ist absolut rein. Es krystallisiert nämlich selbst beim Einbringen eines Guajakolkrystalls in das Wasserdampfdestillat, ohne dass weitere Abkühlung nötig wäre.

Oder 1 Teil Kreosot und 2 Teile konzentrierte Pottaschelösung werden einige Zeit durchgeschüttelt. Man lässt alsdann absetzen, trennt den wässrigen Teil vom Öl und rührt den Rückstand mit Äther an, wodurch die Kaliumkarbonatverbindung in krystallinischer Form abgeschieden wird. Nach Entfernung der Lauge wird der Krystallbrei wieder in der eben angegebenen Weise zerlegt, und man erhält so ein Produkt, welches völlig frei von wertigen Phenolen ist.

1 Teil Nelkenöl und 1 Teil Kaliumkarbonat werden einige Zeit sorgfältig durcheinander gemischt. Das Reaktionsgemenge wird alsdann mit Äther angerührt, die Lauge auf die vorige Weise entfernt, und der krystallinische Rückstand dann weiterverarbeitet, er liefert Eugenol  $C_6H_3<\begin{smallmatrix} OH \\ O.CH_3 \\ CH_2-CH=CH_2 \end{smallmatrix}$

Das Gemenge von Methyl- und Dimethylhydrochinon, welches man durch Erhitzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl erhält, wenn man es zu trennen, mit einer konzentrierten Pottaschelösung geraume Zeit durchschüttelt. Nach dem Ablassen des wässrigen Teiles wird der Rückstand mit einem Gemisch aus Benzol und Petroläther behandelt, die abgeschiedene Krystallmasse auf dem Filter gesammelt, und schließlich durch verdünnte Säuren zersetzt, wobei sich Methylhydrochinon  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} OH \\ O.CH_3 \end{smallmatrix}$  in fester Form abscheidet.

Dass der Imidwasserstoff leicht durch Metalle ersetzbar ist, ist allgemein bekannt. Soll Kalium an seine Stelle treten, so wird man das Imid in der berechneten Menge Kalilauge lösen, und die Lösung eindampfen. Doch scheinen auf diesem Wege nicht alle Imide ihr Kaliumsalz zu liefern. Doch um zu dem des Diphenylamins zu kommen, erhitzen HÄUSSERMAN und BAUER<sup>1</sup> eine Lösung von 1 Teil Kalium in 15 Teilen Diphenylamin im Wasserdampfstrom auf 240—245°. Sie ließen zur heißen Lösung, was wir wegen der

<sup>1</sup> B. 31. 2988.

Nutzung solcher Salze anführen, allmählich 3,5 Teile o-Chlortoluol zusetzen. Es entstand das bis dahin unbekannte



l-o-toluidin, welches durch Vakuumdestillation und nachheriges Umkrystallisieren schließlich rein erhalten wurde. Seine Nitrierung finden wir in Buche.

Das Kalium wird stets als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gewogen, wie man es durch Abkochen der Salze mit Schwefelsäure, von der einige Tropfen genügen, erhält.

### Kobaltsalze.

Verbindungen von Kobaltchlorür mit Basen lernten wir Seite 452 kennen. In natürlichen Kobaltsalzen kommt man durch Auflösen des Karbonats in Wasser. Läßt man eine so gewonnene Lösung von citronensaurem Kobalt abkochen verdunsten, so scheidet sich entsprechend der dreibasischen Citronensäure das Salz von der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3\text{Co}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  aus.

Kobaltsalzen bestimmt man das Metall als solches, da seine Oxyde flühen im Wasserstoffstrom in dieses übergehen.

### Kupfersalze.

Kupfersalze zeigen so vielseitige Eigenschaften, und Kupferverbindungen nicht nur mit Säuren, sondern auch mit zahlreichen anderen Körperklassen, wozu nun nur die der Diketone bis jetzt ausführlich untersucht sind, darzulegen, daß ihre Anwendung gewiß noch nicht in dem Maße stattfindet, als es verdient. Namentlich ihre häufig zu beobachtende Löslichkeit in Salzwasser aller Art kann sicher die Reindarstellung vieler Verbindungen in diesen Kupferverbindungen erleichtern.

Man wird zu Kupfersalzen so kommen, daß man Kupferhydroxyd oder Kupferkarbonat mit den Lösungen der Säuren schüttelt, oder auch durch direkte Umsetzung. Weiter kann es auch angebracht sein, sie in ammoniakalischen Lösungen darzustellen. So scheidet sich das Kupfersalz der o-Nitrozimtsäure<sup>1</sup> beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Kupferlösung in grünen Warzen ab.

ersetzt man eine Lösung von neutralem  $\beta$ -methyladipinsäurem Ammonium<sup>2</sup> mit Kupfersulfat, so entsteht in der Kälte ein weißgrüner amorpher Niederschlag.

Läßt man aber den Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen, so krystallisiert man in verdünnter Lösung, so verwandelt er sich in feine blaue Prismen, ein Verhalten, welches ganz dem des adipinsäuren Kupfers ähnelt, somit ganzen Säureklassen eigentümlich zu sein scheint.

Das Kupfersalz der Phenyllävulinsäure<sup>3</sup> ist z. B. in Wasser unlöslich, es ist aber bequem darstellbar, löst sich aber in Alkohol.

Ann. 262. 155. — <sup>2</sup> B. 27. 1820. — <sup>3</sup> Ann. 266. 122.

Zur Reinigung der Hygrinsäure kochten LIEBERMANN und KÖHNIG rohe Hygrinsäure mit frischgefälltem Kupferoxyd. Das Filtrat vom ungelösten Kupferoxyd wurde zur Trockne gedampft, und hinterließ eine schwache Masse. Dieses wurde so lange mit Chloroform extrahiert als es sich blau färbte. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibende Rückstand ward sodann mit Wasser aufgenommen, und nach dem Erkalten auf Porzellan gestrichen, wobei die Verunreinigungen von diesem aufgesogen wurden während das Kupfersalz als schön blaue Krystallmasse an der Oberfläche zurückbleibt. Zur völligen Reinigung wird das so erhaltene Salz noch in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Nötigenfalls wird diese Operation wiederholt, bis der entstehende Niederschlag aus isolierten Nadelchen von rein blauer Farbe des hygrinsäuren Kupfers ( $C_6H_{10}NO_4$ ) bestand. Diese Nadeln sind auch in Wasser und Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther und Benzol.

Hinsichtlich der Löslichkeit von Kupfersalzen sei weiter angeführt, daß sich das Kupfersalz des Acetondikarbonsäureäthylesters<sup>2</sup>  $Cu(C_9H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$  in heißem Alkohol und Benzol löst, besonders leicht aber ebenfalls in Chloroform, und schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff. Man kommt zu demselben durch Fällen des Monokaliumsalzes des Esters mit Kupfersulfat. Dieses Salzwiederum erhält man aus dem Ester und 1 Mol. alkoholischem Kaliumhydroxyd.

Versetzt man die wässrige Lösung der Natriumverbindung des Phosphoroxalessigesters<sup>3</sup> mit Kupferacetat, so scheidet sich ein dunkles Harz ab, welches beim Reiben nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Im Wasser sind die Krystalle unlöslich, in Äther und Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich.

Schüttelt man den Diacetessigester mit Kupferacetatlösung, so erhält man ein in Wasser schwerlösliches Kupfersalz von der Formel  $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$  als krystallinischen Niederschlag. Beim Liegen über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und ist alsdann leicht mit blauer Farbe in Alkohol und Äther löslich.

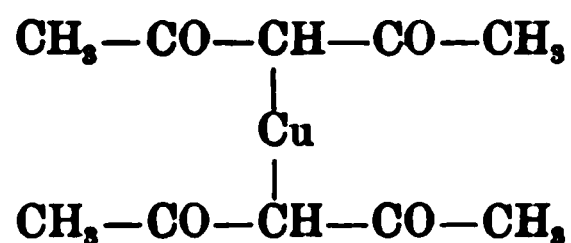
Zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des rohen Acetons, deren Gewinnung nach CLAISEN<sup>4</sup> wir bei der Kondensation mit Natriumäthylat kennen lernen werden, setzt er, um den Körper rein zu erhalten, eine Lösung von Kupferacetat. Diese erhält er so, daß er  $\frac{1}{2}$  gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 5—6 Litern Wasser einige Stunden erwärmt, und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abgießt, worauf er sie noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen von Kupferacetat ausgeschieden sind, verwendet. Auf ihren Zusatz scheidet sich massenhaft blaues Kupferacetylaceton aus, welches man nach einigen Stunden absaugt. In noch feuchtem Zustande wird es in einer mäßigen Menge Äther suspendiert, und unter gutem Umschütteln so lange mit 20prozentiger Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist, und das Ganze in zwei klare Schichten teilt. Die obere ätherische Schicht wird getrocknet und fraktioniert destilliert, wodurch man zum reinen Diketon  $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$  kommt.

<sup>1</sup> B. 24. 410. — <sup>2</sup> Ann. 261. 176. — <sup>3</sup> B. 17. 72.

<sup>4</sup> Ann. 277. 169.

1 Patent<sup>1</sup> wird die Gewinnung des gleichen Körpers folgendermaßen.

Man erhält das Acetylaceton durch Kondensation von Aceton und Essigsäure-Natrium schließlich in einer wässerig alkalischen Lösung. Die Lösung wird leicht durch das Kupfersalz dieses Diketons bewirkt werden. Man versetzt die Lösung eben mit Essigsäure an, und setzt dann Kupferpulver zu, worauf sich das blaue Kupfersalz des Acetylacetons



Das gereinigte und ausgewaschene Kupfersalz wird durch Schütteln mit Wasser unter Schwefelsäure zersetzt, und diese Lösung mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt fast reines Acetylaceton, welches beim Rektifizieren zwischen 135 und 142° übergeht.

Das Kupfersalz zur Reindarstellung einer Säure dienen, so wird man sich nicht das Kupfer mittels Schwefelwasserstoffs niederschlagen. Schon (S. 460) wurde erwähnt, daß das manchenmal Unbequemlichkeiten

bei der Gewinnung von freier Amidoessigsäure aus ihrem Kupfersalze vorkommen. KRAUT,<sup>2</sup> dieses Salz in Wasser zu lösen, etwas frisch ge-  
bildetes Hydrat zuzusetzen, mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und zu filtrieren. Bei dieser Art des Arbeitens setzt sich nach ihm der Niederschlag gut ab, und so erweist sich hier die Thonerde als ein gutes Mittel, um zu verhindern, daß sich das Schwefelkupfer in kolloidaler feiner Form abscheidet. Dieser Thonerdezusatz mag sich daher bei ähnlichen Schwierigkeiten vorliegen, empfehlen. Natürlich darf man das Hydrat nicht lösen. Siehe auch weiterhin beim Silber dessen Darstellung als Schwefelsilber.

Bei der Darstellung von Kupfersalzen bestimmt man im allgemeinen das Kupfer als  $\text{Cu}_2\text{S}$ , welches beim Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhalten wird. Die Darstellung dieser altbewährten Methode wird von UHL<sup>3</sup> neuerdings bestritten. Man vermeidet auch organische Kupferverbindungen vor, welche etwas flüchtig sind und weder für sich noch im Sauerstoffstrom geglüht werden können, ohne an Kupfer zu erleiden. Nach WALKER<sup>4</sup> verfährt man mit ihnen, indem man sie im ROSESchen Tiegel zuerst gelinde im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, bis die organische Substanz verflüchtigt ist, und hierauf die Wasserstoffstrom beendet.

### Lithiumsalze.

Das Lithiumsalz der Bernsteinsäure krystallisiert im Vakuum aus der wässrigen Lösung von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{Li}_2$ . Auch das Lithiumsalz der Oxal-  
säure ist außerordentlich wasserlöslich.

<sup>1</sup> 49542. — <sup>2</sup> Ann. 266. 296. — <sup>3</sup> B. 23. 2153. — <sup>4</sup> B. 22. 3246.

Das Lithium wird in ihnen durch Abrauchen der Salze mit Salzsäure bestimmt, wobei Lithiumsulfat  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  hinterbleibt.

### Magnesiumsalze.

Magnesiumsalze werden viel nach den allgemeinen Methoden dargestellt. GAZE<sup>1</sup> erhielt das Magnesiumsalz der Propionsäure in krystallinischer Zustande durch Lösen desselben in Alkohol und Zugabe von Essigsäure dieser Lösung.

KILIANI<sup>2</sup> diente als einer der Beweise für die Richtigkeit der Analyse der Digitogensäure der Metallgehalt des krystallisierten Magnesiumsalzes. Man setzt man diese Säure zuerst mit Alkohol, fügt dann stark verdünnte Natronlauge hinzu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und hierauf zu der filtrierten Lösung soviel Wasser, daß Magnesiumnitrat (noch eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich nach Zusatz eines Überschusses von diesem Reagens innerhalb 24 Stunden die Digitogensäure Magnesium in weißen Krusten ab, die mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Man ist im allgemeinen nur gewöhnt mit Kalium- und Natriumalkoholaten zu arbeiten. Nun hat jedoch SZARVAZY<sup>3</sup> im Jahre 1897 gezeigt, daß Magnesiummethylat nicht schwerer zugänglich ist als diese Alkoholate, und mag vielfacher Anwendung fähig sein.

Man kommt zu ihm so, daß man bei Zimmertemperatur ganz ein Stück Magnesium mit absolutem Methylalkohol übergießt, worauf nach kurzer Zeit eine regelmäßige Gasentwicklung beginnt. Die Flüssigkeit erwärmt sich nach Verlauf einiger Stunden ist das Metall verschwunden, und an seiner Stelle ein gallertartiger Niederschlag getreten. Enthält die Lösung etwas Magnesium auf 40 g  $\text{CH}_3\text{OH}$ , so scheiden sich in einigen Tagen große Krystalle von der Formel  $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  ab. Ist die Lösung konzentrierter, so scheidet sie beim Abkühlen, bleibt aber klar. Erwärmt man sie jedoch auf 40–50°C, so scheidet sie das Magnesiummethylat pulverig ab. Das krystalline Methylat löst sich sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol und in Ether. Das amorphe Methylat ist in ihnen so gut wie unlöslich.

In Magnesiumsalzen bestimmt man das Magnesium durch Glühen, als Rückstand Magnesiumoxyd  $\text{MgO}$  erhalten wird.

### Mangansalze.

Das Mangansalz der Mellithsäure von der normalen Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{Mn}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  wird z. B. durch Sättigen der wässrigen Säure mit Manganoxydulkarbonat erhalten.<sup>4</sup> Es löst sich leichter in kaltem als in heißem Wasser.

<sup>1</sup> Ar. 1891. 490. — <sup>2</sup> B. 23. 343. — <sup>3</sup> B. 30. 808 und 1886.

<sup>4</sup> Ann. 81. 168.



Organisalze analysiert man so, daß man sie nach dem Verglühen noch mit salpetersaurem Ammoniak glüht, worauf der Rückstand aussteht.

### Natriumsalze.

Natriumsalzen pflegt man mittels Natronlauge oder Natriumkarbonat zu kommen.

er in vielen Fällen wird auch die Verwendung von Natriummethylat triumäthylat angebracht sein, die das darzustellende Salz sogleich in Form liefern können. Auch wird man Natriumamalgam verwenden können.

sehr viele Natriumsalze organischer Säuren in Alkohol löslich sind, man sie durch Extraktion mit diesem z. B. von bei ihrer Herstellung flüssig angewandter Soda trennen.

iese Löslichkeit der meisten organisch sauren Natriumsalze in Alkohol Gegensatz zur Unlöslichkeit des Natriumkarbonats, sowie einer großen sonstiger anorganischer und organischer Körper (aller Eiweißstoffe z. B.) hat Verfasser häufig folgenden Weg zur Gewinnung organischer in Form ihrer Natriumsalze aus Gemischen verschiedenster Art einlassen. Das Material wird mit wässriger heißer oder kalter Natron extrahiert, und im Filtrat hierauf das Ätznatron durch Einleiten von Säure in kohlensaures Salz übergeführt. Nachdem das Filtrat hernach in Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, liefert die Extraktion des Rückstandes mit 80—90prozentigem Alkohol das organisch saure Natriumverhältnismäßig reinem Zustande.

RÜHL<sup>1</sup> erhielt das Natriumsalz der Camphokarbonsäure, indem er die in Wasser suspendierte und hierauf Natronlauge bis zur schwachen Reaktion zugab. Nach dem Einleiten von Kohlensäure dunstete die Flüssigkeit im Vakuum ein und nahm den Rückstand mit absolutem Alkohol wieder auf. Beim Eintrocknen dieses Lösungsmittels wiederum über Kohlensäure wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich war, und durch Verdunsten der freien Lösung dieses Pulvers an der Luft kam er dann zu ziemlich wohlgebildeten Krystallen des gesuchten Natriumsalzes.

Auch im Wasser schwer lösliche Natriumsalze kommen öfters vor, ganz abgesehen davon, daß viele in Salzwasser schwer löslich sind, also ausgesalzen werden können.

Für letzteres finden wir in der Patentlitteratur zahlreiche Beispiele. Wenn man auf diesem Wege in Form ihrer Natriumsalze isoliert werden, erhält man oft saure Salze. Auch für das Laboratorium kann das Verfahren angebracht sein. So hat KÖNIG<sup>2</sup> die Sulfosäure der  $\alpha$ -Oxynaphtoe- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COOH})(\text{SO}_3\text{H})$  dargestellt, und giebt an, daß, wenn man eine Lösung der Säure mit gesättigter Kochsalzlösung in starkem Überschuß versetzt, ein saures Salz von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{COOH})(\text{SO}_3\text{Na})$  entsteht.

welches sich aus reinem Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisieren läßt. Erwärmt man die Säure mit einem Überschuß von

Natronlauge, so erhält man statt dessen sogleich das basische Salz  $C_{10}H_7(COONa)(SO_3Na)$ , welches aber kaum umkrystallisiert werden kann.

BUCHNER<sup>1</sup> erwähnt, daß das Natriumsalz der Acetylendikarbonessigsäure in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die gleiche Eigenschaft nach KRAFFT<sup>2</sup> das cetylbenzolsulfosaure Natrium.

Das Natriumsalz der Anthracenmonosulfosäure<sup>3</sup> ist in kaltem Wasser gut wie unlöslich, das der Anthrachrysondisulfosäure<sup>4</sup> schwer löslich.

Das Natriumsalz der Dihydrooxyweinsäure<sup>5</sup> ist so unlöslich, daß es in den Lösungen der Säure durch Natronlauge ausgefällt wird, wodurch ein Gehalt an ihr von weniger als 1 % nachgewiesen werden kann. Gewinnung der freien Säure aus dem Natriumsalz leitet man, nachdem die Säure auf diesem Wege abgeschieden hat, salzsaures Gas in eine saure ätherische Suspension von ihm.

Andererseits ist wiederum das Natriumsalz eines Benzyl-laktons<sup>6</sup> nur in Wasser und absolutem Alkohol, sondern auch in heißem Äther löslich. Man erhält es, indem man zum Benzyl-lakton Natronlauge setzt und erwärmt, bis alles gelöst ist, worauf es beim Erkalten auskrystallisiert.

Die Verwendung von Natriumäthylat ersehen wir aus folgendem. BUCHNER und WALDEN<sup>7</sup> erhielten bromessigsaures Natrium in einer Ausbeute von 95 %, als sie 100 g Bromessigsäure in 750 ccm Äther lösten und dann nach Abkühlung eine mit 250 ccm Äther verdünnte Lösung von 16,5 g Natrium in 165 g Alkohol fließen ließen, als schneeweißes Salz. Zum  $\alpha$ -bromopropionsauren Natrium<sup>8</sup> kamen sie durch Eingießen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat in eine gekühlte ätherische Lösung der  $\alpha$ -bromopropionsäure.

Mittels Natriumalkoholat wird man auch am besten die Natriumsalze der Phenole herstellen. Man löst dazu z. B. das Phenol, also einen Alkohol der Benzolreihe, in einem Mol. Natriumäthylat und trocknet hernach über Wasserstoffstrome. Im Natriummethylat und Natriumäthylat sieht man gewöhnlich nur Reagentien für die Umsetzung mit anderen Körpern, aber die Alkoholate von selbst so komplizierten Alkoholen, wie sie z. B. in der Terpenreihe gemischt mit Kohlenwasserstoffen und anderem vorkommen, zu deren Reinigung dienen können, haben TIEMANN und KRÜGER im Jahre 1896 erkannt.

Die fortschreitende Erschließung der Terpengruppe hatte während der vorangehenden Jahre Anlaß zur Ausbildung von Verfahren gegeben, welche gestatten, Alkohole von beigemengten indifferenten Verbindungen und namentlich von Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf viele dieser Verfahren sind Patente nachgesucht worden. Die meisten von ihnen gründeten sich auf die damals längst bekannte Thatsache, daß die Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Kampfersäure, bei dem Erhitzen mit Alkoholen nach der Gleichung:



in Estersäuren übergehen, welche schwer flüchtig und in Alkalilauge löslich sind.

<sup>1</sup> B. 22. 845. — <sup>2</sup> B. 19. 2983. — <sup>3</sup> D. R.-P. 72226. — <sup>4</sup> D. R.-P. 71901.

<sup>5</sup> B. 28. R. 303. — <sup>6</sup> B. 27. 2225. — <sup>7</sup> Ann. 279. 46. — <sup>8</sup> Ann. 279. 73.

etzlich sind, und daß viele derselben — und dazu gehören auch  
ole dieser Gruppe. — längeres Erhitzen auf höhere Temperatur,  
sich allein und namentlich in Anwesenheit starker Säuren, nicht  
sondern dabei vielfach verändert werden, Umlagerungen erleiden  
Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen u. s. w.

Man kann z. B. die Alkohole Geraniol, Citronellol<sup>1</sup> u. s. w. durch Er-  
den Anhydriden der Phtalsäure, Bernsteinsäure oder Kampfersäure  
sprechenden Estersäuren umwandeln, während der Alkohol Linalool  
den Bedingungen zersetzt wird.

Es ist auch, daß die Terpenalkohole sich gegen alkalische Agentien  
sehr weit beständiger als gegen saure Agentien erweisen.

Der geschilderte Sachverhalt veranlaßte nun TIEMANN und KRÜGER,  
ausgehend von Alkoholen ein Verfahren auszuarbeiten, welches die er-  
wünschten Umwandlungen vermeidet und außerdem den Vorteil bietet, auf alle  
anwendbar zu sein. Auch diese Methode beruht schließlich auf  
Reaktionen, die hier nur eine vorzügliche Verwendung finden.

Man kann in die absolut ätherische Lösung eines Alkohols Natrium  
teilen Zustand, zweckmäßig in Form eines dünnen Drahtes bringt,  
der betreffende Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in das ent-  
Natriumalkoholat umgewandelt, das sich meist am Boden des  
als gelatinöse oder feinpulverige Masse abscheidet.

Besondere Vorsicht des Arbeitens in ätherischer Lösung braucht  
man nicht bei der Darstellung aller Natriumalkoholate anzuwenden.  
Man kann z. B. behufs Darstellung des Linaloylnatriumalkoholats alsbald  
die Menge von Natrium in Linalool auflösen, wenn man die Ope-  
rationsräume luftverdünnt ausführt und dadurch dafür sorgt, daß der  
Wasserstoff sofort entfernt wird. In diesem Falle darf man die  
Operation durch Erwärmen unterstützen. Das unangegriffene Natrium wird  
Erkalten von der Auflösung des Linaloylnatriumalkoholats in über-  
Linalool getrennt, und danach das letztere im luftverdünnten



die Umsetzung in phtalestersaures Natrium. Man läßt, damit die ständig geschieht, das Gemenge einige Tage bei Zimmertemperatur. Fügt man nun Wasser hinzu, so geht beim Umschütteln das phtalester Natrium in die wässerige Lösung, während im Äther überschüssiges Säureanhydrid, unangegriffener und regenerierter Alkohol u. s. w. zurückbleibt. Die wässerige Lösung des phtalestersauren Natriums kann beliebig mit Äther u. s. w. gewaschen und so völlig gereinigt werden.

Aus dieser Lösung läßt sich die freie Phtalestersäure durch Ausäthern gewinnen. Bei Verarbeitung kohlenstoffreicher Alkohol man durch konzentrierte Alkalilauge das phtalestersaure Natrium ausfällen, wobei es sich in der Regel über der alkalischen Flüssigkeit als flüssige Seife ansammelt.

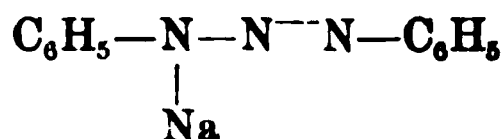
Die freie Phtalestersäure oder das phtalestersaure Natrium lassen sich durch alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden seifen. Das Fortschreiten und die Beendigung dieses Prozesses lassen sich nach dem Auskrystallisieren der in Alkohol bzw. alkoholischer Kalilauge schwerlöslichen neutralen phtalsäuren Salze leicht beurteilen.

Wenn man die davon abgegossene alkoholische Lösung mit einer reichenden Menge Wasser versetzt, so scheiden sich die in Freiheit gesetzten Alkohole als Öl ab.

Auf diesem Wege findet also die Reindarstellung dieser Alkohole ohne Anwendung stark saurer Agentien statt. Nachteil der Methode ist die Schwierigkeit, die Alkohole annähernd quantitativ in ihre Natriumsalze überzuführen, sowie die leichte Dissoziierbarkeit der letzteren. Bei der Verarbeitung der Terpenalkohole betragen die Ausbeuten an Reingewinn gewöhnlich 40—60% vom Gewichte des angewandten Rohmaterials.

Wenn man will, kann man diese Methode als eine Art Übertragung der uns bereits bekannten Reinigung von Phenolen der Benzolreihe in die Kaliumsalze (siehe Seite 469), die bei diesen sich allerdings selbst ohne Zusatz von Kalilauge bilden, auf die Phenole der Terpenreihe, das sind die Alkohole, um die es sich hier handelt, betrachten. Aber andererseits zeigt uns diese Reinigungsmethode so recht, wie schwer es sein kann, in der einen Reihe bekannte Reinigungsmethode in brauchbarer Weise auf ähnliche Körper einer anderen Reihe zu übertragen, und welche Umsicht und Schärfe oft dazu gehört, so einfach auch nachträglich das Ganze erscheint.

Natrium löst sich, wie zum Schluß bemerkt sei, in Diazoamid unter Wasserstoffentwicklung, und das entstandene Salz



kann aus Äther in langen Nadeln erhalten werden. Mit Wasser zerfällt es sich aber sofort.<sup>1</sup> Vielleicht sind auch ähnliche Salze darstellbar, manchen Umsetzungen tauglich.

<sup>1</sup> B. 27. 2315.

Das Natrium wird in den Natriumsalzen durch Abrauchen mit Schwefeln in schwefelsaures Natrium übergeführt und nach dem Glühen als Sulfat gewogen.

### Nickelsalze.

Tronensaures Nickel erhält man durch Auflösen von Nickelkarbonat in wässerigen Citronensäurelösung und nachheriges freiwilliges Verdampfen dieser Lösung von der Formel  $(C_6H_5O_7)_2Ni + 14H_2O$ .

Nickelsalze sind auch zur Trennung isomerer Sulfosäuren herangezogen und zwar speziell der Propylbenzolsulfosäuren (siehe im Kapitel „Trennung isomerer Körper“).

Nickelsalze hinterlassen nach dem Glühen NiO.

### Palladiumsalze.

Krystallisierte Palladiumsalze kennt man wohl nur in Form von Doppelsalzen. So hinterbleibt mellithsaures Palladium beim Verdampfen einer gesättigten Mellithsäurelösung mit Palladiumoxydul als braunes amorphes Pulver, das mit Ammoniak (!) das Doppelsalz<sup>1</sup>  $C_{12}O_{12}Pd_3 + 12NH_3 + 3H_2O$  bildet.

Das Doppelsalz des Palladiumchlorürs mit dem  $\beta$ -Äthylpyridinchlorhydrat<sup>2</sup>  $(N \cdot HCl)_2PdCl_2$  bildet granatrote Krystalle.

Palladiumsalze hinterlassen beim Glühen ihr Palladium als solches.

### Platinsalze.

Auch vom Platin sind wohl nur Doppelsalze mit den Chlorhydraten organischer Basen bekannt.

Sie sind sicher die am meisten von allen Doppelsalzen dargestellten. Wir besprechen im folgenden ihre Darstellung, ihre Zusammensetzung, die Wiedergewinnung der Basen aus ihnen und ihre Analyse zu besprechen.

Es ist allgemeiner Gebrauch, sie durch Zugabe von Platinchlorid<sup>3</sup> zur wässrigen oder alkoholischen oft mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorhydrats der Base darzustellen.

<sup>1</sup> Ann. 81. 164. — <sup>2</sup> J. B. 1864. 437.

Bei der Darstellung von Platinchlorid wird man am besten nach der Methode von ULLIO (J. pr. Ch. 1. 78. 370) verfahren. Nach ihm kann man Platin ohne jeden Rückstand und selbst in bedeutenden Mengen in verhältnismässig kurzer Zeit in Lösung bringen, wenn man den Druck, unter dem das Königswasser kocht, beibehält. Man bewerkstelligt das am besten dadurch, dass man die Lösung in einen Kolben vornimmt, den man mit einem gebogenen Glasrohr verschliesst, dessen oberer Schenkel etwa 1 m tief in Wasser taucht. Die Dämpfe der Säure übersteigen wohl noch diesen Druck, trotzdem geht aber die Lösung in kurzer Zeit ohne Unterbrechung vor sich. Verfasser findet die Methode sehr brauchbar.

Was die Menge Königswasser, die meist viel zu gross genommen wird, betrifft, verwende ich auf 1 Gewichtsteil gewalztes Platin 4 Teile eines Gemisches aus 1 Teil  $HNO_3$  von 35° B. und 3 Teilen  $HCl$  von 20° B. Dieses Gemisch gebe ich in Portionen etwa nach je 2 Stunden in den Kolben.

Weiter verfährt man nach DUVILLIERS (Ann. Ch. Ph. 5. 10. 872) zur Wiedergewinnung des Platins aus den Chlorplatindoppelsalzen, eine so oft zu lösende

Will man aber in zuverlässig neutraler Lösung arbeiten, was bis jetzt noch wenig Brauch ist, denn das Platinchlorid pflegt meist sauer zu sein, wird man statt des Platinchlorids eine zuverlässig neutrale Natriumplatinchloridlösung verwenden müssen.

HESSE<sup>1</sup> teilt in dieser Beziehung über die Platinsalze des *Hydrocinchonins* folgendes mit. Wird die wässrige Lösung des Chlorhydrats dieser Base mit neutralem Platinchlorid (Natriumplatinchloridlösung) vermischt, so entsteht das neutrale Platinsalz, dagegen bei Anwendung des sauren Platinchlorid (Platinchlorwasserstoffsäure) das saure Platinsalz. Man empfiehlt sich in letzterem Falle die Lösung des Chlorhydrats mit Salzsäure schwach anzusäuern. Das neutrale Platinsalz wird zunächst als ein flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich bald zu Nadeln umlagert. Seine Analyse ergibt die Formel  $(C_{19}H_{24}N_2O)_2PtCl_6H_2$ . Das saure, schon früher dargestellte Salz scheidet sich dagegen aus Salzsäure in großen Kristallen aus. Seine Formel ist  $C_{19}H_{24}N_2O \cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$ . Wird die Lösung so stark angesäuert, daß auf 1 Mol. Base 2 Mol. HCl kommen, so kristallisiert das Salz mit 3 Mol. Wasser.

Die Platinsalze fallen größtenteils krystallinisch aus oder gehen sehr rasch in diesen Zustand über; so erwähnt z. B. NIETZKI<sup>2</sup>, daß wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats des *Phenosafraanins* mit Platinchlorid versetzt, ein roter käsiger Niederschlag entsteht, der nach wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelt. In ihrer Zusammensetzung entsprechen die Salze mit verschwindenden Ammoniak (siehe weiterhin) dem Platinsalmiak  $PtCl_4 + 2NH_4Cl$ , in dem Ammoniak durch die betreffende Basis vertreten ist.

Sie sind im Wasser meist unlöslich oder doch sehr schwerlöslich, eben so in Alkohol, in Äther u. s. w. Es kommen aber selbst ätherlösliche Verbindungen ihnen vor, und das giebt dann, wie leicht einzusehen ist, vorzüglich Trennungsmethoden ab.

Nachdem z. B. die Anwesenheit der Glycerinphosphorsäure im *Hydrocinchonin* ermittelt war, erschien es von Interesse, auch das andere Spaltungsprodukt des *Lecithins* (also des glycerinphosphorsauren *Neurins*), das *Neurin* im *Hydrocinchonin* aufzusuchen. Zur Trennung desselben von unzersetzten *Lecithinen* ergab sich schließlich das verschiedene Verhalten ihrer Platindoppelsalze als geeignet. Dasjenige des *Neurins* ist in Wasser sehr leicht und in Äther gar nicht löslich, während sich die Platinsalze der *Lecithine* umgekehrt verhalten. Versetzt man eine wässrige Lösung von *Neurin* und *Lecithin* mit Platinchlorid, so kann daher das Platinsalz des letzteren vollständig in Äther ausgeschüttelt werden, wie ZUCO und MARTINI<sup>3</sup> fanden, während das *Neurinsalz* in der wässrigen Schicht bleibt. Dieses ist sogar der Fall, wenn statt des Wassers verdünnter Alkohol zugegen ist.

Manche Platindoppelsalze lassen sich nicht umkrystallisieren. So z. B. 1-Phenyl-3-methylpyrodiazolon mit Platinchlorid zusammen

Aufgabe, am besten folgender Art. Man trägt allmählich 100 g Doppelsalz in eine kochende Lösung von 50 g ameisensaurem Natrium und 50 ccm NaOH (30° B.) in 1 Liter Wasser ein. Die Reduktion beginnt entsprechend der Gleichung  $K_2PtCl_6 + 2H.COONa = Pt + 2KCl + 2NaCl + 2HCl + 2CO_2$ , augenblicklich, und nach einstündigem Kochen wäscht man das Platin mit heißem salzsäurehaltigem Wasser

<sup>1</sup> Ann. 300. 46. — <sup>2</sup> B. 16. 467. — <sup>3</sup> B. 27. R. 420.

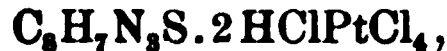


mer rauchender Salzsäure, so erhält man ein Doppelsalz mit 4 Mol. Wasser, das sich nicht aus Wasser umkrystallisieren läßt. Als **WAGNER** und **FRIEDRICH**<sup>1</sup> zu einem Brei von konzentrierter Salzsäure und Chinolin sehr starke Platinchloridlösung fügten, löste sich beim Erkalten alles. Da das beim Erkalten sich ausscheidende Platindoppelsalz in Wasser zersetzt wurde, gaben sie sogleich zur noch warmen Lösung Alkohol und wuschen dann auch mit diesem die abgeschiedenen aus.

Es kommt auch der Fall vor, daß Basen, die sich an und für sich nicht mit Salzsäure verbinden, dennoch auf Zusatz einer angesäuerten Platinchloridlösung ein Platindoppelsalz von der normalen Form liefern. Dargestellt z. B. der Dibenzylharnstoff  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .

Man kann auch Platinchlorid auf empfindliche Basen als Oxydationsmittel (siehe bei diesen weiterhin im Buche) wirken, und aus diesem Grunde ein Platindoppelsalz nicht erhältlich sein. Dieses beobachtete **HOFMANN**<sup>2</sup> beim o-Toluylsulfid.

Platindoppelsalze von abweichender Zusammensetzung sind nicht häufig dargestellt. So hat **HOFMANN**,<sup>3</sup> als er das Amidin des o-Amidophenylamins mit konzentrierter Salzsäure behandelte und das so gebildete Amidat, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergoss, ein nadelförmiges Platindoppelsalz erhalten, das zu seiner Reinigung mit konzentrierter Salzsäure auszuwaschen wurde. Nach dem Trocknen ergab sich aus der Analyse die Zusammensetzung



also nur 1 Mol. Amidin mit 2 Mol. Salzsäure verbunden. Das dargestellte Golddoppelsalz der Verbindung zeigte aber die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Wenn sich auch im allgemeinen die Platindoppelsalze wasser- und alkoholunlöslich heiden, ist doch auch das Gegenteil nicht übermäßig selten.

**MEYER**<sup>4</sup> teilt in der Beziehung mit, daß das Doppelsalz des Chinolins Krystallwasser  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  enthält, und erwähnt zufällig das Platinsalz des synthetischen Pikolins ohne nachweisbaren Krystallwassergehalt mit, bald ohne solches krystallisiert.

Platindoppelsalz des Isochinolins krystallisiert nach **ZINCKE**<sup>5</sup> mit Krystallwasser  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Platindoppelsalz N-äthylacetylamidochinolins krystallisiert mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Setzt man das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols aus Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid an, so schließt es nach **WAGNER**<sup>6</sup> 3 Mol. Wasser ein.

Platindoppelsalz des Oxyacanthins<sup>7</sup>  $(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  nimmt 5 Mol. Wasser ein, das des Lutidinkarbonsäurechlorhydrats<sup>8</sup> 6 Mol., des Benzoyloxyacanthins<sup>9</sup> 8 Mol.

<sup>1</sup> Ch. 11. 7. — <sup>2</sup> B. 27. 2811. — <sup>3</sup> B. 20. 2253. — <sup>4</sup> B. 12. 1322. 25. 1397. — <sup>5</sup> B. 24. R. 955. — <sup>6</sup> Ar. 1895. 140. — <sup>7</sup> Ann. 225. 139. 1895. 150.



Das Doppelsalz des Amidoacetaldehyds<sup>1</sup>  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  krystallisiert mit 2 Mol. Alkohol, das der 4,6-Dimethylnikotin  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  sogar mit 4 Mol. von ihm.

Ofters handelt es sich um die Wiedergewinnung der Base aus Doppelsalz bzw. um ihre Reingewinnung auf diesem Wege. Sind Doppelsalz und die freie Base im Wasser nicht gar zu schwer löslich, wird man die Lösung mit Silberoxyd schütteln, und auf diesem bequem Wege die Base in Freiheit setzen. Denn durch dieses Schütteln wird Chlor als Chlorsilber gebunden, das Platin gefällt, und die Base hat sogleich im freien Zustande im Filtrat.

Unzersetzt flüchtige Basen gewinnt man aus den Platindoppelsalzen durch Destillation mit Natriumkarbonat.

Meist wird aber die Doppelverbindung in Wasser aufgeschwemmt durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Dazu ist zu bemerken, daß Schwefelwasserstoff in solchen Lösungen anfangs nur Bräunung hervorzurufen pflegt. Erst allmählich bildet sich Niederschlag von Schwefelplatin, wenn man in der Kälte arbeitet. Erhitzen schlägt sich aber sogleich Schwefelplatin (?) nieder. Aus alkalischen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff wohl anfangs Schwefelplatin, es löst sich aber allmählich im überschüssigen Alkali wieder auf, was zu beachten ist.

Das ausgeschiedene Schwefelplatin pflegt sehr schlecht zu filtrieren. empfindliche Basen (Cholin z. B.) vertragen diese Behandlung überhaupt nicht. Nach SCHMIEDEBERG und HARNACK<sup>3</sup> erhält man daher das salzsaure Platin aus dem reinen Platinsalz zweckmäßig unter Vermeidung von Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lösung des Doppelsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorkalium und Extrahieren der eingetrockneten Masse, die dann aus Kaliumplatinchlorid und salzsaurem Cholin besteht, mit Alkohol und GRAM<sup>4</sup> empfiehlt, diese Platinverbindung noch vorsichtiger, und ohne Anwendung höherer Temperatur, mit Chlorkalium zu zerlegen, man etwa die Flüssigkeit im Exsiccator verdunsten läßt, und ihren festen haltenen Rückstand hernach mit Alkohol extrahiert.

Den Platingehalt der Salze erfährt man aus dem Glührückstande in allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist aber eine Bestimmung des Chlors in solchen Fällen sehr unerlässlich. Nach WALLACH<sup>5</sup> verfährt man dazu so: Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen, mit einer bereiteten konzentrierten Auflösung von  $\frac{1}{2}$ —1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen, und der überschüssige Alkohol durch Erwärmen am Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt, und der Alkohol in derselben durch vorsichtiges Nähern der Flamme angezündet. Er sowohl wie das Alkoholat brennt nun ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Verspritzen ab, das Alkoholat frisch aus absolutem Alkohol bereitet war. Das Platin wird unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, während

<sup>1</sup> B. 26. 94. — <sup>2</sup> Ann. 237. 185. — <sup>3</sup> A. Pth. 6. 14. — <sup>4</sup> A. Pth. 20.

<sup>5</sup> B. 14. 753.

lor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die noch kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt, und nach dem Erkalten Alkalieninhalt, bestehend aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Pt, NaCl, C, in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Metall und der Kohlenstoff werden in die Platinrücke gebracht, und das Platin wird als Glührückstand bestimmt. Die für Chlor fallen sehr genau aus, die des Platins lassen manchmal zu wenig übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältnis von ihm zum Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen.

Nach MYLIUS und FÖRSTER<sup>1</sup> ist es nicht ausgeschlossen, daß der Verbleibende Metall, welchen man so häufig bei Platinbestimmungen der organischen Salze wahrnimmt, bisweilen darauf zurückzuführen ist, daß sich flüchtiges Kohlenoxydplatinchlorid bildet; bei dem Erhitzen dieser Salze fehlt es nicht an Gelegenheit, mit Kohlenoxyd und Chlor in Reaktion zu treten.

### Quecksilbersalze.

Quecksilbersalze finden ihre wichtigste Verwertung zur Reindarstellung von Salzen der Pyridinreihe in Form von Doppelsalzen, während neutrale Quecksilbersalze selten dargestellt werden.

Man erhält z. B. essigsäures Quecksilberoxydul durch Verdunsten einer Lösung des Oxyduls in Essigsäure, oder infolge seiner Schwerlöslichkeit durch Fällung der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes zu essigsauerm Salz. Zum Nachweis kommt man durch Lösen von Quecksilberoxyd in Essigsäure.

Den Wert von Quecksilberdoppelsalzen zur Trennung der Basen der Pyridinreihe erkannte LADENBURG. Zu reinem Pyridin<sup>2</sup> kommt man mit Hilfe in folgender Art: Man löst 20 g zwischen 114 und 118° siedendes Pyridin des Handels in 100 g 10 prozentiger Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 Liter heißen Wassers. Beim Abkühlen krystallisiert dann ein Doppelsalz von salzsaurem Pyridin und Quecksilberchlorid  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} + 2\text{HgCl}_2$  aus, dessen Schmelzpunkt 176° beträgt. Um zu krystallisieren aus kochendem Wasser auf 178° erhöht werden kann.

Bei Destillation mit Natronlauge wird aus ihm die Base wieder in Freiheit gesetzt, die nach dem Trocknen mit festem Kali nun bis zum letzten Tropfen mit Wasser bei 114° siedet.

REUSER und STÖHR<sup>3</sup> beschreiben ein Doppelsalz des  $\alpha\alpha$ -Dimethylpyridins von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 6\text{HgCl}_2$ , also auch für Reinigung der Dipyridyle eignen sich diese Doppelsalze.

Das Metall bestimmt man in Quecksilbersalzen als Schwefelquecksilber.

### Silbersalze.

Silbersalze stellt man nach den allgemeinen Methoden, also mittels Silbernitrat u. s. w. dar. In manchen Fällen verwendet man das Silbernitrat dazu, um in alkoholischer Lösung: es löst sich in 4 Teilen kochenden Alkohols.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> B. 24. 2429. — <sup>2</sup> Ann. 274. 4. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 42. 437.  
Gmelin, Handbuch 3. 624.

Auch Silbersulfat ist für viele Umsetzungen sehr geeignet, löst sich ab in 87 Teilen Wasser.

Man kann auch wie beim Kupfer in ammoniakalischer Lösung So lösten E. FISCHER und ACH<sup>1</sup> zur Darstellung des Silbersalzes des theophyllins 1 g desselben in 40 ccm Ammoniak, fügten eine Lösung 2 g Silbernitrat und dann noch so viel starkes Ammoniak zu, bis der voluminöse Niederschlag wieder gelöst war. Verjagt man jetzt das Ammoniak durch Erhitzen, so scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab.

Übrigens lösen auch manche Imide direkt Silberoxyd. Kocht man Succinimid<sup>2</sup> mit Wasser und ihm, so scheidet die Lösung beim Erhitzen krystallisiertes Succinimidsilber  $C_2H_4O_2NAg + H_2O$  aus.

Silbersalze fallen fast stets neutral und wasserfrei aus und sind zur Bestimmung der Wertigkeit von Säuren u. s. w. sehr verwendbar.

Während nach MENDELEJEFF<sup>3</sup> für das Silber charakteristisch ist es mit anorganischen Säuren weder basische noch saure Salze bildet saure Salze mit organischen Säuren bekannt.

So ist von THATE<sup>4</sup> das neutrale  $C_{16}H_{13}N_2O_6Ag_2$  und das  $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$  azoxyorthophenoxylessigsäure Silber beschrieben worden. SCHMIDT<sup>5</sup> konnte neutrales jervasaures Silber  $C_7H_3Ag_2O_6$  darstellen, auch das saure Salz  $C_7H_3AgO_6 + H_2O$  erhalten. Merkwürdig und seltsam zusammengesetzt ist nach JEANRENAUD<sup>6</sup> ein Silbersalz der Tetrahydroterephthalsäure, nämlich  $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2H_4 + 2H_2O$ , und CLAUDE und KOHLSTOCK<sup>7</sup> erhielten neben dem Amarinsilber  $C_{21}H_{17}N_2Ag$  auch das amarinsilbernitrat  $(C_{21}H_{18}N_2)_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$  in großen krystallhaltigen Krystallen, als sie eine alkoholisch wässrige Lösung von Ammonium und Silbernitrat einige Wochen stehen ließen. Eine ähnliche Doppelverbindung liefert das dimethylpyronsaure Silber, und die gleiche seltene Eigenschaft kommt dem diphenylpyronkarbonsauren Silber zu, dessen Doppelverbindung Formel  $(C_{18}H_{11}AgO_4)_2 + AgNO_3$ <sup>8</sup> entspricht.

SCHMIEDEBERG und MEYER<sup>9</sup> fanden, daß das Silbersalz der Camphorkarbonsäure mit 3 Mol. Krystallwasser sich ausscheidet und nach der Formel  $C_{16}H_{23}AgO_8 + 3H_2O$  zusammengesetzt ist, und ECKHARDT<sup>10</sup> konstatierte das Silbersalz der Metachinaldinakrylsäure  $C_{13}H_{10}NO_2Ag + 4H_2O$  sogar 4 Moleküle desselben.

Es kann vorkommen, daß sich, wenn man eine Säure in Form ihres Silbersalzes gereinigt hat, beim Gewinnen der Säure aus ihm mit Schwefelwasserstoff das Schwefelsilber so fein abscheidet, daß das Filtrat trübe bleibt. In solchem Falle verfährt man nach FISCHER und TIEMME<sup>11</sup> so, daß man das trübe Filtrat mit Zinkstaub schüttelt, welcher das Silber momentan reduzieren wird, und dann von neuem Schwefelwasserstoff

<sup>1</sup> B. 28. 3140. — <sup>2</sup> Ann. Suppl. 7. 119.

<sup>3</sup> Grundlagen der Chemie. Petersburg 1891. S. 1092.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 29. 157. — <sup>5</sup> Ar. 1886. 521. — <sup>6</sup> B. 22. 1281.

<sup>7</sup> B. 18. 1849. — <sup>8</sup> B. 23. 3733. — <sup>9</sup> Z. 3. 433. — <sup>10</sup> B. 22. 276.

<sup>11</sup> B. 27. 143.

Siehe auch die Abscheidung des Kupfers und Bleis als Schwefel-

Der Silbergehalt der Salze bestimmt man durch Glühen, wobei aber das Silber meistens ein wenig Kohle zurückhält. Silber, welches beim Glühen schwefelhaltiger Salze zurückbleibt, ist nach SALKOWSKI<sup>1</sup> stets schwefelhaltig, man es nur auf dem Bunsenbrenner erhitzt. Glüht man es aber einige Minuten über dem Gebläse, so werden die Resultate völlig genau.

### Strontiumsalze.

WALD<sup>2</sup> sättigte eine Lösung von Shikiminsäure mit Strontiumkarbonat, das Filtrat stark ein, und fällte durch Alkoholzusatz das Salz  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus.

Strontium bestimmt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Strontiumsulfat  $\text{SrSO}_4$ .

### Thalliumsalze.

Das Thalliumsalz der  $\beta$ -Chlorkrotonsäure<sup>3</sup>  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Th} + \text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Absättigen der Säure mit dem Karbonat. Das saure Thallium-Nitrosopyromekonsäure krystallisiert in Nadeln.

Man bestimmt das Thallium als Thalliumoxydul  $\text{Tl}_2\text{O}$ , in welches das Thallioxyd  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  bei stärkerem Erhitzen übergeht.

### Uransalze.

Das milchsaure Uran  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{UO}$  bildet gelbe leichtlösliche Krusten. Äthylpyridinchlorhydrat liefert mit Uranylchlorid ein Doppelsalz<sup>4</sup> in Krystallen von der Formel  $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{U}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ .

Uran bestimmt man als Uranoxydul  $\text{UO}_2$ , welches beim Glühen aus anderen Uranoxyden im Wasserstoffstrom entsteht.

### Wismutsalze.

Das Wismutsalz der Brenzweinsäure ist basisch, auch wenn man es durch Auflösen frisch gefällten Oxyds in der erwärmten Säurelösung darstellt. LAUT<sup>5</sup> hat ausführliche Untersuchungen über Jodwismutdoppelsalze an, die man durch Zugabe einer Lösung von Jodwismutkalium zu den 5prozentigen Lösungen der Basen in Form ihrer jodwasserstoffsäuren Salze gewinnen kann. So sind Jodwismut-Methylamin, Jodwismut-Diäthylammoniumsäureester, Jodwismut-Dimethylanilin u. s. w. dargestellt worden, aber die Stabilität dieser Verbindungen ist recht gering.

Die Darstellung des Wismutoxyjodidpyrogallats verfährt man so:<sup>6</sup> In eine Lösung von 8,3 kg Jodkalium und 6,3 kg Pyrogallol in 150 Liter Wasser läßt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 24 kg Wismut-

<sup>1</sup> 26. 2497. — <sup>2</sup> *Ar.* 1891. 106. — <sup>3</sup> *Z. Ch.* 1869. 272.

*B.* 1881. 431. — <sup>5</sup> *Ann.* 210. 324. — <sup>6</sup> *D. R.-P.* 94287.

nitrat, 12 kg Natriumacetat und 48 kg 60prozentiger Essigsäure in 1000 l Wasser einfließen. Durch leichtes Erwärmen unterstützt man die Bildung des Salzes, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn aus.

Während Doppelsalze des Wismutjodids mit organischen Basen in grosser Zahl bekannt sind und die Lösung von Wismutjodid in Jodkalium ja geradezu als Reagens für eine Reihe der letzteren dient, haben erst HELL und VANINO<sup>1</sup> analoge Versuche mit Wismutchlorid angestellt. So erhielt sie Wismuttoluidinchlorid,  $\text{BiCl}_3 \cdot 3 \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , sowohl mit p-Toluidin als mit o-Toluidin, durch Auflösen der Komponenten Wismutoxyd und p-Toluidin in berechneten Mengen in alkoholischer Salzsäurelösung, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Beide krystallisieren gut.

Zur Bestimmung des Wismuts wird man Wismutsalze mehrmals mit Salpetersäure abrauchen, und schliesslich Glühen, worauf Wismutoxyd hinterbleibt.

### Zinksalze.

Zinksalze sowie Zinkdoppelsalze scheinen zur Reindarstellung mancher Säuren besonders geeignet zu sein.

So kamen HELL und REMPEL<sup>2</sup> in folgender Art zur reinen Oxyazelsäure: Die wässrige Lösung der sirupös erhaltenen Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und alsdann durch eine gesättigte Lösung von Zinksulfat geleitet. Das auf dem Saugfilter gesammelte Zinksalz wurde in einer Porzellanschale mit der erforderlichen Menge mässig konzentrierter Schwefelsäure zerlegt, die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und darin sich fein krystallin ausscheidende Oxykorksäure abgesaugt, getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Die gleiche Methode diente BUJARD und HELL<sup>3</sup> zur Reinigung der Oxyazelsäure.

Die Zinksalze isomerer Säuren zeigen oft charakteristische Unterschiede. Das der Gährungsmilchsäure krystallisiert z. B. mit  $3 \text{H}_2\text{O}$ , das der Fleischmilchsäure mit  $2 \text{H}_2\text{O}$ , das der Äthylenmilchsäure mit  $4 \text{H}_2\text{O}$ , und ebenso ihre Löslichkeit in Wasser und in Alkohol eine ganz verschiedene.

MELIKOW<sup>4</sup> trennte geradezu die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Chloroxybuttersäure durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Zinksalze in Wasser.

Auch seine Doppelsalze mögen manchmal in der Art, wie es HELL bei der Äthylenmilchsäure gelungen, zur Reinigung von Säuren dienen können. Die Salze dieser Säure krystallisieren wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nämlich kaum oder sehr schwer; als HEINTZ<sup>5</sup> aber den Voratz unreiner freier Säure in zwei Teile teilte, die eine Hälfte mit Kalk, die andere mit Zinkoxyd sättigte und die Lösungen zusammengab, fiel sogleich ein Teil des Doppelsalzes aus, während er den Rest durch Verdunsten der Mutterlauge erhielt. Das eventuell umkrystallisierte Salz befreite er durch Schwefelwasserstoff vom Zink, durch eine genau gewogene Menge Oxalsäure vom

<sup>1</sup> B. 33. 2271. — <sup>2</sup> B. 18. 871. — <sup>3</sup> B. 22. 70. — <sup>4</sup> J. B. 1885. 1350.

<sup>5</sup> Ann. 157. 294.

zu reiner Äthylenmilchsäure, die auf anderem Wege aus dem Material abzuscheiden nicht mehr möglich gewesen war. Die direkte Überführung von Basen in schwefelsaure Salze, die man bei Chlorzinkdoppelsalzen erhalten hat, mag ein im großen anzuwendendes Verfahren<sup>1</sup> manchmal auch im Laboratorium dienlich sein. Dort wird eine Lösung des salzsauren Zinkdoppelsalzes des Diamidokarbazols mit Sulfat versetzt und dieser Zusatz veranlaßt die Ausscheidung des salzsauren schwefelsauren Diamidokarbazols in Krystallen. Man bestimmt das Zink als Zinkoxyd.

### Zinnsalze.

Die Zinnsalze werden kaum direkt dargestellt. Zu Zinnchlorürdoppelsalzen wird oft unfreiwillig, indem sie aus Reduktionsgemischen mit Zinn auskrystallisieren.

Man findet aber Zinnchlorürsalze sich nicht besonders brauchbar erweisen, die Verhältnisse bei den Zinntetrachloriddoppelsalzen anders. Vielleicht ist eine weit öftere Heranziehung als ihnen gegenwärtig zu teil wird. Man findet das Zinntetrachlorid nach HOFMANN<sup>2</sup> bei der Untersuchung von Pflanzen nicht selten mit Vorteil Verwendung finden. Er trennte so  $\gamma$ -Konicein, indem er die Mischung der Chlorhydrate beider Basen mit Wasser verdünnte, die Lösung eindampfte und mit einer konzentrierten Lösung von Salzsäure versetzte, wobei ein Überschuss des letzteren sorgfältig zu vermeiden war. Nach einigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Niederschlag von salzsaurem  $\gamma$ -Koniceinzinnchlorid, während das entsprechende Konicein, welches nicht krystallisiert, sondern zu einer gummiartigen Masse in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisieren u. s. w. kommt man schließlich zum reinen  $\gamma$ -Konicein.

BAHL<sup>3</sup> giebt an, daß das Zinntetrachlorid mit salzsaurem p-Toluidin ein schön krystallisiertes Doppelsalz von der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{SnCl}_4$  liefert.

Das Tripelsalz, nämlich dem Diazozinnzinkchlorid werden wir bei der Darstellung von Diazoverbindungen in versandfähiger Form begegnen.

Bei der Analyse hat HOFMANN das salzsaure  $\gamma$ -Koniceinzinnchlorid  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{SnCl}_4$  in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Schwefelzinn nach dem Glühen an der Luft als Zinnoxid gewaschen und man wohl auch sonst bei der Analyse der Zinnsalze verfahren.



## Darstellung von Alkaloiden.

Das groÙe Interesse, welches die Gewinnung der Alkaloide, jener nur in fast verschwindender Menge in Pflanzen oder Pflanzenteilen vorkommenden, nach Art eines Alkali sich verhaltenden Substanzen, mit ihrem staunenswerthen EinfluÙ auf den tierischen und somit auch menschlichen Körper bietet, veranlaÙt uns hier ihre Darstellung gesondert zu behandeln, zumal es noch sehr viele nicht untersuchte Pflanzen giebt. Sie nach Art von Basen mittels Phosphorwolframsäure u. s. w. auszufällen, haben wir allerdings des Zusammenhanges halber bereits auf Seite 449 kennen gelernt.

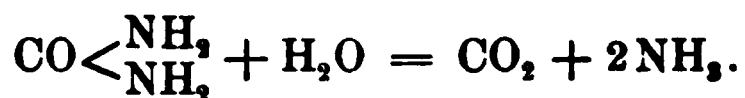
Nachdem wir hier den zu ihrer Gewinnung nach den allmählich hergebildeten Methoden im allgemeinen gangbaren Weg angegeben haben, werden wir an ihn einige Sonderdarstellungen reihen, die als Fingerzeige für schwierigere Fälle dienen können.

Wir werden sehen, wie fast alle Methoden zur Gewinnung von Alkaloiden von den zur Reindarstellung synthetisch gewonnener Basen, die wir vorangehenden mit der genannten Ausnahme kennen gelernt haben, vielfach abweichen, und deshalb am besten getrennt von ihnen behandelt werden. Grund dieser Abweichungen ist, daÙ in den Pflanzen neben den Alkaloiden Substanzen wie Zucker, Gerbstoffe u. s. w. vorkommen, auf die man bei synthetischen Basen nicht stößt.

### a) Allgemeine Methoden.

Die Darstellung der Alkaloide gestaltet sich am bequemsten bei denjenigen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Man schwemmt in diesem Falle das Rohmaterial in Wasser auf, setzt ihm Natronlauge, Ätzkalk oder, wenn es sich um leichtzersetzliche Alkaloide handelt, Magnesia zu, und destilliert das Ganze einfach im Wasserdampfströme, worüber das Nähere Seite 36 angegeben ist.

Für die weit geringere chemische Energie der Magnesia sei angegeben, daÙ Harnstoff beim Kochen von Harnstofflösungen mit Kalk oder Natronlauge teilweise zersetzt wird, so daÙ kohlen-saures Ammoniak entweicht.



Nimmt man aber Magnesia an Stelle der genannten Alkalien, so tritt dieser Zerfall nicht ein, und er bleibt beliebig lange unverändert.

DaÙ das Alkaloid enthaltende Destillat fängt man etwa in Salzsäure auf und verdampft es hernach auf dem Wasserbade zur Trockne, worauf man den Rückstand mit Alkohol auszieht, in welchem die salzsauren Salze der Alkaloide löslich zu sein pflegen. Die Lösung des Salzes zersetzt man nach Zugabe von Wasser mit Kalihydrat, schüttelt meist mit Äther aus, trocknet diesen und rektifiziert den Rückstand im Wasserstoffströme, oder unter vermindertem Druck u. s. w. Sehr häufig wird aber der Amylalkohol bei Alkaloidextraktionen (siehe Seite 13) dem Äther vorzuziehen sein.

Nicht flüchtige Alkaloide entzieht man dem feingepulverten Ausgangsmaterial durch Auskochen mit saurem Wasser. Manche Alkaloide fallen bereits



Alkalizusatz aus; mit ihnen zugleich aber viele Verunreinigungen. zu ihrer Entfernung den Niederschlag, extrahiert ihn jetzt etwa entfärbt die Lösung, worauf nach starkem Eindampfen das krystallisiert.

Man kann das Rohmaterial direkt mit einem Alkali versetzen, und hütteln, oder das Gemisch mit Alkohol zu extrahieren suchen. Den Extrakt wird man eindampfen, und diesen Rückstand mit Wasser behandeln, wobei Harze u. s. w. zurückbleiben. Darauf verfährt man, wenn man das Material direkt mit saurem Wasser behan-

den, das Alkaloid aus den Pflanzenteilen mit heißem oder kaltem Wasser extrahieren, so wird man hernach den wässerigen Extrakt mit Bleiacetat (siehe Seite 91) fällen. Die mit den Alkaloiden verbundenen Säuren und vieles anderes fallen auf diesen Zusatz als Niederschlag aus, während sich die Alkaloide im Filtrat an Essigsäure gelöst halten müssen. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit, und durch Krystallisation eindampft, und die erhaltenen Krystalle reinigt, indem man durch Alkalizusatz das Alkaloid frei macht, und dieses zu krystallisieren bringt.

Alkaloide lösen sich in überschüssigem Alkali, so Chinin in Wasser, Morphinum in den Lösungen der fixen Alkalien, was nicht der Fall ist, wenn man sie durch Alkali ausfällen will. Dieses kann aber zur Darstellung verwendbar sein, wie wir beim Paucin finden. In anderen Fällen wird man also in den Fällen, wo die mitgeteilten Methoden nicht ausreichen, die Alkaloide mit Siliciumwolframsäure, Phosphorwolframsäure oder Phosphorwolframsäure zu fällen suchen müssen, wenn man an der Stelle dieser von uns besprochenen und zumeist angewendeten Methoden andere Alkaloidreagentien<sup>1</sup> heranziehen will, von denen wir hier nur die brauchbarsten im folgenden kennen lernen. Die von uns hier behandelten Reagentien dienen mehr als Erkennungsmittel als zu ihrer Darstellung. Sind mehrere Alkaloide in einem Gemisch enthalten, im Opium sind bis jetzt 17 verschiedene nachgewiesen, so ist das selbstverständlich hernach die Reindarstellung sehr. Wir empfehlen nunmehr noch Mitteilungen, wie in speziellen Fällen verfahren werden können.

#### b) Spezielle Darstellungsweisen.

Wir beginnen mit der nicht gerade komplizierten Darstellung des Morphinum. Man dampft nach ihm einen kalt bereiteten wässerigen Extrakt bis zur Sirupsdicke ein, und versetzt ihn mit gepulvertem Natriumacetat. Was sich nach 24 stündigem Stehen ausgeschieden hat, wäscht man auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, so lange dieses noch milchig ist. Alsdann wäscht man den Niederschlag mit kaltem 82 prozentigem Alkohol nach. Darauf trocknet man ihn, und extrahiert ihn mit

findet eine recht vollständige Zusammenstellung derselben im „Neuen Jahrbuch der Chemie“, Band V. Braunschweig 1890. Seite 1159—1162.

sehr verdünnter Essigsäure unter Vermeidung eines Überschusses davon am besten so, daß man mit der Essigsäure portionsweise extrahiert, weil so am sichersten das Mitlösen von Nebenalkaloiden vermieden wird. Dann schlägt man das Morphinum aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung mit Ammoniak nieder.

MORISCHIMA<sup>1</sup> verfuhr zur Gewinnung der Alkaloide aus der Zwiebel *Lycoris radiata* Herb. folgender Art: Die Zwiebel wurde von ihren schwarzen Schalen befreit, zerschnitten an der Luft getrocknet, weiter zerkleinert mit einer genügenden Menge von 80 prozentigem Alkohol übergossen und wochenlang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Diese Extraktion wurde einige Male mit neuen Mengen Alkohol wiederholt. Die Alkoholextrakte wurden sodann vereinigt, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Es blieb ein bräunliches, bitter schmeckendes, sauer reagierendes, von einer dünnen grünen Fettschicht überzogenes sirupartiges Harz. Um aus diesem Extrakt die darin in großer Quantität enthaltenen Kohlehydrate zu entfernen, wurde er mit einer reichlichen Menge von Kalkmilch versetzt, gut durchgerührt und nach einigem Stehen in kleineren Portionen in Glaskolben mit Alkohol durchgeschüttelt. Die Kalkverbindung der Kohlehydrate scheidet sich als eine dunkelbraune, klebrige an der Wand des Kolbens haftende Masse aus. Nach genügendem Auswaschen mit Alkohol wurde hierauf die Flüssigkeit in eine Schale filtriert, mit Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade unter Wasserzusatz bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Der so erhaltene und auf eine kleine Menge reduzierte Extrakt diente nun nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Fette zur eigentlichen Gewinnung der Alkaloide.

Ihre Isolierung geschah in folgender Weise. Das zuletzt erhaltene flüssige Extrakt wurde wieder mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Essigsäure ausgeschüttelt, welcher die Alkaloide leichter löst als der gewöhnliche Alkohol. Nach 4—5 maligem Ausschütteln war fast ihre ganze Menge vom Essigsäure aufgenommen, wovon man sich überzeugen konnte, wenn man die wässrige Lösung nach dem Entkalken und Ansäuern mit Kaliumquecksilberjodidlösung versetzte, das keine Fällung mehr gab. Hierauf wurde der das Alkaloid enthaltende Essigester mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, und die Lösung nach der Verjagung des Essigesters mit Natriumkarbonat versetzt, wobei das „Lykorin“ gefällt wurde.

Das rohe Alkaloid scheidet sich beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe als mehr oder weniger gefärbter Niederschlag aus. Es wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, welche zur Darstellung von Sekasinin diente. Die Reinigung des Lykorins geschah wie folgt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in saurem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, und das Alkaloid aus ihr wieder mit Alkohol gefällt. Dieses Verfahren muß so oft wiederholt werden, bis die Lösung farblos ist. Zuletzt wird es dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol völlig gereinigt.

Das Filtrat, welches nach der Ausfällung des rohen Lykorins mit Natriumkarbonat zurückbleibt, wurde direkt mit Äther ausgeschüttelt und

<sup>1</sup> A. Pth. 40. 221.

nach dem Waschen mit Wasser abdestilliert. In der Retorte bleibt eine gelblich gefärbte, bitter schmeckende ölige Masse zurück, welche in Alkohol leicht löslich ist, und aus ihm krystallisiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde so das zweite Alkaloid der Zwiebel, das Sekasinin rein erhalten. Die Mutterlauge von ihm wurde zur Trockne gedampft, und in ein Platindoppelsalz übergeführt, welches sich als Sekasinins erwies, so daß weitere Alkaloide in der Zwiebel nicht vorhanden sind.

Die Gewinnung des Paucins verfährt MERCK<sup>1</sup> folgender Art. Die zu untersuchenden Pauconnüsse werden mit Weingeist extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wird sodann zur Entfernung des Harzes u. s. w. mit Petroläther behandelt und der jetzige Rückstand in Wasser gelöst, worauf die erhaltene Lösung durch Filtration von den harzartigen Substanzen befreit wird.

Es ist praktisch erfolglos erwiesen, das Paucin aus seiner Lösung durch Zugabe von Alkaloidreagentien, wie Jodkaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure starke Alkaloidreaktion zeigt, in der Weise zu untersuchen, daß man die infolge des Vorhandenseins größerer Mengen von Pflanzensäuren saure Lösung stark alkalisch macht, und mit Äther, Petroläther u. s. w. ausschüttelt. Dies hat seinen Grund darin, daß Paucin in allen derartigen zum Ausschütteln brauchbaren Flüssigkeiten unlöslich, in Alkalien dagegen sehr leicht löslich ist.

Entsprechend ist das Paucin aus seinen Lösungen nur so leicht zu gewinnen, daß man die aus dem oben angegebenen Grunde saure Lösung (am besten mit Ammoniak) genau neutralisiert, und dann nur noch so viel Alkali zusetzt, als der vorhandenen Base entspricht. Sie scheidet sich alsdann in fälliger Form ab, so daß sie jetzt durch Abfiltrieren gewonnen werden kann. Als salzsaures Salz wird sie nachher durch Umkrystallisieren gereinigt, ihre Formel ist  $C_{27}H_{39}N_5O_5$ . Um die zur Abscheidung des Paucins erforderliche Menge Alkali zuzusetzen, muß man daher ein bestimmtes Teilchen der wässrigen Lösung mit einem bestimmten, sicher unzulänglichen Volumen einer titrierten Alkalilauge versetzen und das ausgeschiedene Paucin bestimmen. Hierauf macht man weitere Proben in gleicher Weise, man den Zusatz des Alkalis jedesmal erhöht. Auf diese Art wird ein Punkt gefunden, bei dem die Ausscheidung an Paucin ein Maximum erreicht.

Bis zum Jahre 1897 hat man Emetin, das Alkaloid der Ipecacuanha, vergeblich in chemisch reiner Form herzustellen gesucht. Man erhielt im besten Falle ein saures Chlorhydrat des Alkaloids, welches namentlich Cephalein verunreinigt war. Nie aber gewann man ein neutrales Präparat.

WHIFFEN<sup>2</sup> hat dann gezeigt, daß bromwasserstoffsäures Emetin gut krystallisiert, während bromwasserstoffsäures Cephalein nur mit großer Schwierigkeit zum Krystallisieren zu bringen ist, und die anderen bromwasserstoffsäuren Alkaloide, die neben diesen beiden im Pflanzenextrakte vorkommen, zum Krystallisieren nicht geeignet sind. Darauf gründet er folgendes Darstellungsverfahren des Emetins.

D. R.-P. 90068. — <sup>2</sup> D. R.-P. 99090.

Die feingepulverte Wurzel wird mit etwa 10 Prozent Kalk vermengt, das Gemisch mit Wasser angefeuchtet, und sodann mittels warmen Aetheralkohols, Äthers oder eines geeigneten Kohlenwasserstoffes ausgezogen. Die filtrierte Lösung wird mit schwacher wässeriger Bromwasserstoffsäure versetzt, gut geschüttelt, die wässerige Lösung im Scheidetrichter vom Aether abgetrennt und so weit eingedampft, daß beim folgenden Erkalten eine reichliche krystallinische Ausscheidung stattfindet.

Diese Krystalle sind bereits fast reines bromwasserstoffsäures Cocain, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz völlig reinigt wird.

Wir kommen nunmehr zur Methode von HENRIQUES,<sup>1</sup> der Alkaloide speciell Cocain als Rhodanzinkdoppelsalze abzuscheiden empfiehlt. Er führt die Gewinnung von Alkaloiden mittels dieser unlöslichen Doppelsalze folgender Art aus. Er laugt z. B. Cocablätter mit Wasser aus und versetzt den möglichst konzentrierten Extrakt mit Rhodanzinklösung, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Nach dem Absitzen und Abhebern der überstehenden Lauge filtriert man den dicken Bodensatz, wäscht ihn mit der Fällungslösung aus und zersetzt ihn in der Kälte direkt mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Das sich ausscheidende Gemisch der Alkaloide und des Zinkcarbonats wird filtriert, abgepresst und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Endlich werden die freien Alkaloide mit Benzol, Aether oder ähnlichen Lösungsmitteln extrahiert.

Auch kann man nach ihm das Verfahren derart ausgestalten, daß man die von überschüssigen Mineralsäuren freie Lösung eines Cocainsalzes mit Rhodanzink oder einem Gemenge eines löslichen Rhodan- und Zinksalzes, beispielsweise mit Zinksulfat und Rhodankalium, beide in Wasser gelöst, versetzt. Es fällt dann ein voluminöses weißes Salz zu Boden, das sich leicht absetzt und nach der Formel  $\text{Zn}(\text{CNS})_2 + 2 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HCNS}$  zusammengesetzt ist. Es ist in Wasser sehr wenig, leichter in Mineralsäuren löslich, dagegen in einer etwa 2—4 prozentigen Rhodanzinklösung so unlöslich, daß selbst Cocainlösungen in einer Verdünnung von 1 zu 12 000 von diesem Gemisch noch gefällt werden.

Das in der Therapie der Herzerkrankungen eine so große Rolle spielende Infusum Digitalis, welches durch Auskochen von Digitalis hergestellt wird, und die Digitalisalkaloide enthält, erwies sich in seinen Wirkungen verschieden vom festen Digitalinum verum, welches der wirksame Bestandteil des Infusums sein sollte. Eines oder mehrere krystallisierte Alkaloide aus der Digitalis zu gewinnen, mit denen man zu sicheren therapeutischen Wirkungen zu kommen hoffen konnte, wollte sehr lange nicht gelingen, bis KILIANI<sup>2</sup> 1895 endlich erreichte. Seine Art zu arbeiten ist allein für den speciellen Zweck der Gewinnung dieser Alkaloide brauchbar, und da die Wiedergabe infolge ihrer Kompliziertheit sehr viel Raum beanspruchen würde, sei nur auf diese vorzügliche Arbeit auf dem Gebiete der Alkaloiddarstellung hingewiesen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 77437. — <sup>2</sup> Ar. 1895. 311 und 1896. 481.



- Hygrinsäures Kupfer* S. 472.  
*Hypoxanthinsilbernitrat* S. 452.  
  
*Inosinsäures Barium* S. 461.  
*Isochinolinplatinchlorid* S. 481.  
*Isopropylbenzolsulfosäures Strontium* S. 453.  
*Isovaleriansäures Ammonium* S. 458.  
  
*Jervasäures Silber* S. 484.  
*Jodwismutmethyamin* S. 485.  
  
*Koffeingoldchlorid* S. 466.  
*Kongopapier* S. 439.  
*Konizeinzinchlorid* S. 487.  
  
*Lackmus* S. 439.  
*Lecithinplatinchlorid* S. 480.  
*Leinölsäures Calcium* S. 454.  
*Linaloylnatriumalkoholat* S. 477.  
  
*Magnesiumalkoholat* S. 474.  
*Maleinsäures Ammonium* S. 458.  
*Malonsäures Calcium* S. 463.  
*Mellithsäures Mangan* S. 474.  
*Mellithsäures Palladium* S. 479.  
*Metaphosphorsäure Salze* S. 444.  
*Methyladipinsäures Kupfer* S. 471.  
*Methyltriphenylmethankarbonsäures Barium* S. 454.  
*Methylviolett* S. 440.  
*Milchsäures Kalkzinksalz* S. 486.  
*Milchsäures Uran* S. 485.  
  
*Naphtalsäures Aluminium* S. 457.  
*Naphtoldisulfosäures Aluminium* S. 457.  
*Naphtylendiamin* S. 447.  
*Neurinplatinchlorid* S. 480.  
*Nitrochlorzimmtsäures Kupfer* S. 471.  
*Nitrophenolkalium* S. 468.  
*Nitrophenolnatrium* S. 468.  
*Nitrophenolsilber* S. 468.  
*Nitrophenylhydrazin* S. 448.  
*Norhemipinsäures Ammonium* S. 458.  
  
*Ölsäures Blei* 454.  
*Oxacanthinplatinchlorid* S. 481.  
*Oxalate* S. 445. 465.  
*Oxybenzoesäures Ammonium* S. 458.  
*Oxykorksäures Zink* S. 486.  
*Oxymethylenkampferisen* S. 465.  
*Oxymethylphtalsäures Zink* S. 453.  
*Oxynaphtoesulfosäures Barium* S. 461.  
*Oxynaphtoesulfosäures Natrium* S. 475.  
*Oxynikotin* S. 439.  
  
*Paraldehyd* S. 453.  
*Pentachlorphenolammonium* S. 458.  
*Pentamethylendiaminpicrat* S. 446.  
*Phenosafuraninplatinchlorid* S. 480.  
*Phenolnatrium* S. 476.  
*Phenolcalcium* S. 463.  
*Phenylendiamin* S. 447.  
*Phenyllävulinsäures Kupfer* S. 471.  
*Phenylloxaleessigesterkupfer* S. 472.  
*Phtalestersäures Natrium* S. 478.  
*Pikolinplatinchlorid* S. 484.  
*Pikrate* S. 445.  
  
*Propionsäures Magnesium* S. 474.  
*Pseudoephedrin* S. 4  
*Pyridinquecksilberchlorid* S. 483.  
*Pyrogallussäures Anilin* S. 459.  
*Pyromekonsäure* S.  
  
*Rhamnohexonsäures Ammonium* S. 438.  
*Rhamnohexonsäures Natrium* S. 438.  
*Ribonsäures Cadmium* S. 464.  
  
*Salicylsäures Thallium* S. 443.  
*Salpetersäure Amin* S. 445.  
*Schweifblei* S. 460.  
*Schweifplatin* S. 4  
*Schweifelsäure Amin* S. 445.  
*Schweifelsilber* S. 48  
*Shikiminsäures Strontium* S. 485.  
*Siliciumacetylframosen Koffein* S. 451.  
*Sparteingoldchlorid*  
*Stylophoringoldchlorid* S. 466.  
*Succinimidsilber & Sulfosäure Salze* S.  
  
*Tetrahydrochinolin* S. 445.  
*Tetrapyridinnickelchlorid* S. 452.  
*Toluidinzinchlorid* S. 487.  
*Trimethylpyrazingoldchlorid* S. 467.  
*Tropäolin* S. 440.  
  
*Wismutoxyjodidpyridin* S. 485.  
  
*Xylidinsäures Zink*  
  
*Zuckerkalk* S. 463.  
*Zuckersäures Anilin*



## Diazotieren.

**1) aromatischer Amidokörper.**

**2) mittels salpetriger Säure.**

**3) mittels Natriumnitrit in saurer Lösung.**

**von nitrierten Aminen, Diaminen und Benzidin.**

**4) fester Diazosalze.**

**Diazotieren mittels Amylnitrit.**

**Oxalsäure, Sulfosäure, Nitrosulfosäure Diazosalze.**

**Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Säure.**

**Disulfosäure Diazosalze.**

**Diazodoppelsalze.**

**Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas.**

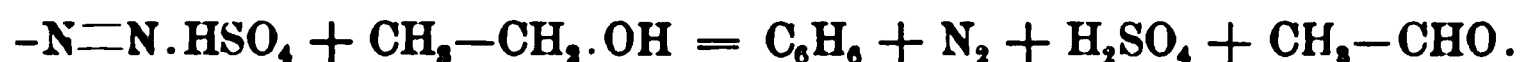
**5) aliphatischer Amidokörper.**

Diazokörper würden infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit an sich großes Interesse bieten. Doch verläuft ihre Zersetzlichkeit namentlich in der aromatischen Reihe unter genau bekannten und leicht einzuhaltenden Bedingungen in ganz bestimmten Richtungen. Daher sind Diazokörper, wie wir in den vorangehenden Kapiteln erfahren haben, vorzügliche Zwischenstufen zum Ersatz der Amidogruppe (und damit der Nitrogruppe) durch Wasserstoff. Aber mit ihrer Hilfe kann man z. B. die Amidogruppe auch durch Hydroxyl ersetzen. Dazu braucht man nur ihre Lösung zu kochen. Auf diesem Wege verwandelt sich Anilin über den Diazokörper weg nach folgender Gleichung in Phenol

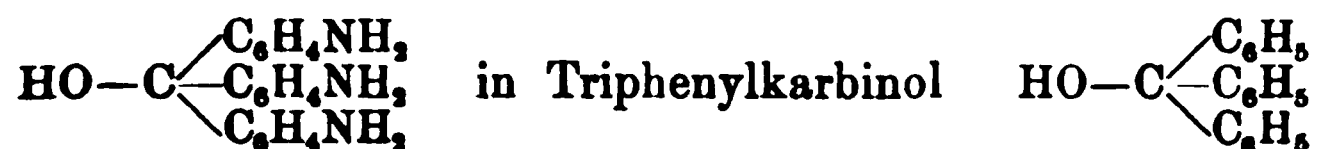


Bei dieser Reaktion pflegen die Ausbeuten an den zu erwartenden Phenolen nicht sehr hoch zu sein. Vielleicht ist der Grund in der sich gleichzeitig bildenden Salzsäure zu suchen, die kondensierend wirken, und so zur Bildung komplizierter Nebenprodukte Veranlassung geben mag. Wäre es eine Verbesserung der Ausbeute nicht vielleicht angebracht, der Flüssigkeit beim Aufkochen eine genügende Menge Marmor zuzusetzen, um die Wirkung der Salzsäure aus dem Verlauf des Prozesses auszuschalten, oder sie mit Wasser mit Boraxlösung zu kochen?

Man kann Diazokörper mit Alkohol, so erhält man den zugehörigen Aldehyd zurück, während der Alkohol in Aldehyd übergeht:



Die so bekannte Umsetzung ist aber in komplizierteren Fällen, wie man voraussehen läßt, nicht gerade gut anwendbar. Vielleicht geht es besser bei ihr besser von der salzsauren Verbindung aus, und wendet man an. Deswegen sei hier gleich die Art und Weise angefügt, wie ROSE und JENNINGS das Rosanilin in Form seines salzsauren Salzes

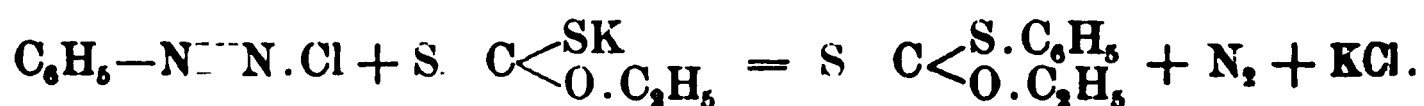


man, also dessen drei Amidogruppen durch Wasserstoff ersetzen.



20 g fein gepulvertes Parafuchsin wurden mit 500 ccm absolutem Alkohol und 30 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 (5 Mol.) gekocht, bis sie gänzlich gelöst waren. Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde allmählich mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumnitrit (3 Mol.) versetzt. Sie färbt sich erst blau, dann grün und schliesslich rotbraun. Damit ist die Diazotierung beendet. Gleichzeitig aber hat sich infolge eines unbekannten sekundären Vorganges ein dunkler Niederschlag gebildet. Man fügt 2—3 g fein gepulvertes Kupfer, das nach GATTERMANN (siehe Seite 495) hergestellt ist, in der Kälte zu. Sofort beginnt Stickstoffentwicklung. Nach einer Stunde etwa ist sie beendet, worauf man die filtrierte Lösung auf einem Wasserbade zuletzt unter Zusatz von Wasser zur Verjagung des Alkohols verdampft, und das erhaltene Öl mit Äther aufnimmt. Diese Lösung wiederholt man mit verdünnter Salzsäure sorgfältig geschüttelt, um alle Kupferverbindungen daraus zu entfernen. Sie hinterlässt schliesslich ein dickflüssiges Öl, das man in Benzol löst. Auf Zusatz von Ligroin fällt zuerst ein Niederschlag. Dessen Filtrat liefert schliesslich Krystalle von Triphenylkarbinol. Ausbeute 5%.

Als dritte Umsetzung sei angeführt, dass, wenn man Diazosalze eines xanthogensauren Kalium kocht, man den Xanthogensäureester eines Thiophenols erhält, aus dem man mittels alkoholischen Kalis das Thiophenol in Freiheit setzen kann



Grund zur Anführung gerade dieser letzten Reaktion ist für uns, dass im Abschnitt „Oxydation“ ein Verfahren kennen lernen werden, welches uns die Hilfe dieser Zwischenreaktion eine Unzahl sonst kaum zugänglicher Sulfosäuren darzustellen gestattet. Zu diesem so wertvollen Verfahren haben wir zu bemerken, dass man es nur in den Fällen anwenden wird, wo die betreffenden Sulfosäuren schwer zugänglich, also nicht durch direktes Sulfieren erhaltbar sind. Ist letzteres nämlich möglich, so kann man ihr Chlorid mit Zinkstaub und Schwefelsäure ausserordentlich leicht zur Thioverbindung reduzieren, worüber wir das Genaue im Abschnitt „Reduzieren“ finden, so dass für diese Mercaptane also eine noch bequemere Darstellungsweise als die über die Diazoverbindung zur Verfügung steht. Immer wieder sehen wir, dass, wenn auch eine vorzügliche Methode zur Darstellung eines Körpers vorliegt, dennoch nötig ist, seine Darstellungsmöglichkeit auch unter anderen Voraussetzungen im Auge zu behalten.

Die neuerdings gefundene Umsetzung der Diazosalze in Phenollösungen finden wir weiterhin.

Unsere genauen Kenntnisse von Diazokörpern stammen zum Teil aus dem grossen Interesse her, das die Technik an ihnen nimmt. Denn sie werden dort nicht nur für die Darstellung von Zwischenprodukten angedeutet, sondern diese Zwischenprodukte geben auch bei entsprechenden Kuppelungen direkt Farbstoffe.

Nun ist es oft sehr wünschenswert, diese so leicht eintretenden Kuppelungen sich in den Färbereien auf der Faser vollziehen zu lassen, und hat man sich seit langem bemüht, die so zersetzlichen und im festen Zustande

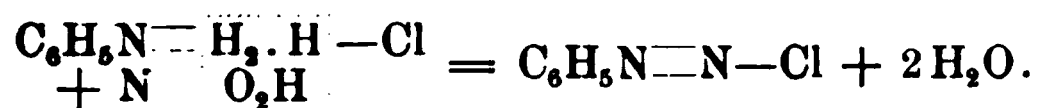
löslichen Diazoverbindungen trotzdem in fester, nicht explosive und versandfähige Form zu bringen. Auch diese Frage ist jetzt vollständig gelöst. Wir werden die Art und Weise, wie das im Laufe einiger Jahre nachdem erst einmal das Bedürfnis hierfür aufgetaucht war, erreicht ist, als lehrreiches Beispiel für zielbewusstes Arbeiten zum Schluß des Bandes im Zusammenhang besprechen.

Übersicht über die verschiedenen Diazotierverfahren soll in der nächsten Nummer gegeben werden, daß wir in einem ersten Teil nur das Diazotieren von Amidokörpern betrachten und dabei zuerst die älteren Methoden, welche sich der Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Wasser lösliche Amidosalze bedienen, und an diese die jetzt fast ausschließlich für die Herstellung von Diazokörpern in Lösung verwendeten anschließen, die Natriumnitrite in Gegenwart von Säuren bedienen. Darauf sollen die neueren Arten der Diazotierung folgen.

Wir sollen die Fälle in Betracht gezogen werden, wo neben der Amidogruppe in einem Molekül eine oder mehrere Nitrogruppen vorhanden sind, und hieran die Lösung der Aufgabe anschließen, von zwei am Ring in der Para- oder ortho-Position vorhandenen Amidogruppen nur die eine zu diazotieren. Es folgen dann die Methoden zur Gewinnung von Diazosalzen in festem Zustande, wo wir dann sehr genaue Angaben über das Diazotieren an sich finden. Dann werden wir die Verwendung des Amylnitrits für diesen Zweck kennen lernen, und die salpetrige Säure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wieder an die Stelle des Natriumnitrits zu technischer Bedeutung gelangen. In dem zweiten Teil soll dann das Diazotieren aliphatischer Amido- bzw. der direkte Ersatz ihrer Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe der salpetrigen Säure in Betracht gezogen werden.

### Diazotieren aromatischer Körper.

Diazotieren beruht bekanntlich auf Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidokörpern, indem hierbei drei Wasserstoffatome, nämlich die Amidowasserstoffatome und ein Wasserstoffatom der betreffenden Säure durch ein dreiwertiges Stickstoffatom der salpetrigen Säure ersetzt werden. Ihr Restbestandteil  $O_2H$  tritt gleichzeitig mit den erwähnten drei Wasserstoffatomen als  $2H_2O$  zusammen. Man pflegt die Gleichung, um sie möglichst einfach zu gestalten, z. B. für das salzsaure Anilin so zu schreiben:



salzsaures Anilin geht also hierbei in salzsaures Diazobenzol über.

Die salpetrige Säure ist nun ein leicht zugängliches und sicher immer noch in der gleichen Zusammensetzung erhältliches Gas, was bekanntlich nicht der Fall wäre, wenn man wohl bei dem Arbeiten mit ihr geblieben sein.

Man bereitet salpetrigsaures Gas durch Erwärmen von ca. 50 prozentiger salpetriger Säure mit Arsentrioxyd auf dem Wasserbade, eine Methode, die es ermöglicht, einen Strom zu liefern. Nimmt man an Stelle der arsenigen Säure Stäube,

so erhält man im Gegensatz hierzu einen nur kurze Zeit anhaltenden heftigen Gasstrom von ihr. Auch kann man die gasförmige Säure aus salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure entwickeln.

Über die genaue Zusammensetzung der auf einem dieser Wege erhaltenen Gase ist man sich bekanntlich nicht klar und wahrscheinlich wird nur unter gleichen Arbeitsbedingungen ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch erhalten. Sicher ist jetzt, daß  $N_2O_3$ , also das Anhydrid der salpetrigen Säure als Gas nicht existiert, also auch in diesem Gasgemisch nicht vorkommen kann, wie aus der großen Arbeit von LUNGE<sup>1</sup> hervorgeht. Für die abweichende Wirkung der Gase je nach ihrer Darstellung seien die Beobachtungen SILBERSTEINS<sup>2</sup> angeführt, aus denen folgt, daß man, wenn man Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst halb suspendiert ist, mit Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsen trioxyd in Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome einleitet, der Hauptbestandteil nach salpetersaures Tribromdiazobenzol erhält. Leitet man dagegen salpetrige Säure, die sich ohne Erwärmen des Gemisches von arseniger und Salpetersäure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich, indem der größte Teil des Tribromanilins selbst bei lange fortgesetztem Einleiten unangegriffen bleibt, Hexabromdiazamidobenzol.

Einen Überschuss an eingeleiteter Säure erkennt man nach BARRER<sup>3</sup> daran, daß vorgelegtes Barytwasser deutlich getrübt wird.

Wir haben jetzt, bevor wir das Diazotieren als solches besprechen, noch zwei Dinge hinzuweisen.

Zum Diazotieren verwendet man doch die Lösung der Salze von Amidokörpern, zumeist ihrer salzsauren Salze. Zu diesen kommt man sehr leicht direkt durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper mit Zinn und Salpetersäure, ohne also die Amidokörper erst isolieren zu müssen. Das in solchen Lösungen vorhandene Zinnchlorür macht aber ihre direkte Diazotierung unmöglich, weil das Zinnchlorür auf die salpetrige Säure wirkt. Die Entfernung des Zinns mittels Schwefelwasserstoff aus einer solchen Lösung ist stets eine zeitraubende, unbequeme Aufgabe. Will man aber die durch die Reduktion erhaltene salzsaure Lösung trotzdem sogleich weiter diazotieren, so kann man das Ausfällen des Zinns mittels Schwefelwasserstoffs dadurch umgehen, daß man Zink in die Lösung giebt, welches das Zinn metallisch ausscheidet. In der nachher an Stelle des Zinnchlorürs vorhandene Chlorzink auf salpetrige Säure nicht wirken kann, weil das Zink keine verschiedenen Oxydationsstufen bildet, kann das in der auf diesem Wege entzinnnten Lösung enthaltene salzsaure Salz jetzt ohne weiteres in ihr diazotiert werden. Im Kapitel „Reduktion“ kommen wir auf den Gegenstand nochmals zurück.

Weiter haben wir hier auf eine allgemeine Eigenschaft der Diazokörper einzugehen, nämlich auf ihre von HIRSCH aufgefundene, noch nicht in die Lehrbücher übergegangene Eigentümlichkeit, sich aus wässrigen Lösungen mit Phenol ausschütteln zu lassen, in diesem ziemlich beständig zu sein, und in ihm gleich in bestimmter Richtung weiter verarbeitet werden zu können. Man kann vielleicht das Phenol durch Kresol (Methylphenol) u. s. w.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 7. 209. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 27. 101.

<sup>3</sup> M. Ch. 1. 832.

Das Weiterverarbeiten der Lösung müssen wir hier auch gleich da das Wertvolle an dem Auffinden dieses Allgemeinverhaltens der aber doch nur der Erfolg dieser Weiterverarbeitung ist.

also HIRSCH<sup>1</sup> angegeben hat, lösen sich, wenn die wässerigen von salzsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazonaphtalin und anderen Phenol Diazoverbindungen mit Phenol durchgeschüttelt werden, die sich in dem Phenol auflösen. Die dadurch erhaltenen Lösungen sind bei Zimmertemperatur ziemlich beständig und halten sich mehrere Tage fast unverändert. Bei höherer Temperatur indessen zerfallen sie unter stürmischer Zersetzung in ganz bestimmter Richtung. Nach ihm ist in diesen Lösungen eine lose Verbindung zwischen dem Diazokörper und dem Phenol vorhanden, deren Formel



bestimmt, wonach sich das Phenol ihnen gegenüber nach Art einer Säure verhält. Nach dem Ausschütteln erhaltene Gemenge hernach durch fraktionelle Destillation getrennt, so erhält man den Überschuss des angewendeten Phenols zurück, daneben — beispielsweise beim Diazobenzol — die isomeren Phenyläther: Phenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$ , Oxydiphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$  und eine kleine Menge den gemischten Äther  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$ . Die Homologen des Anilins verhalten sich, wenn sie auf diese Art weiterverarbeitet werden, durchaus ähnlich.

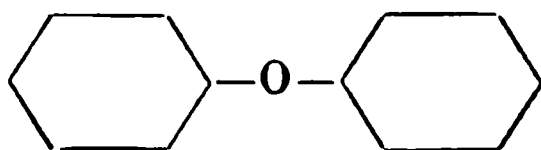
HOFFMEISTER<sup>2</sup> hat nun bereits den Phenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$  durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol bei Gegenwart von Phenol oder durch Zersetzen eines Gemisches von Phenol und festem Diazobenzol 20 Jahre früher erhalten, aber seine Ausbeuten waren immer äußerst gering, und der Äther, den auch andere auf anderen Wegen dargestellt haben, blieb ein schlecht zugängliches Präparat.

HOFFMEISTER ist nun zu technisch brauchbaren Ausbeuten gelangt, indem er zuerst von HOFFMEISTER erstens das Wasser, wie er sagt, bei der Zersetzung ausschließt, weil es selbstverständlich das Diazobenzol wesentlich beschleunigt zersetzt, und zweitens auch die Schwefelsäure ausschließt, welche die Zersetzung von Harzen, von Phenolsulfosäure und selbst von Benzolsulfosäure bewirkt. (Zum völligen Ausschließen des Wassers wäre es wohl nötig, die Lösung zu trocknen, worüber jedoch nichts mitgeteilt wird.)

Man versetzt z. B. eine Lösung von 10 kg Anilin in 100 Liter Wasser mit 7,5 kg Salzsäure mit 7,5 kg Nitrit in 15 Liter Wasser, und schüttelt die Diazoverbindungen mit Phenol aus. Die Phenollösung wird abgetrennt und das Ausschütteln dreimal mit je 10 kg Phenol wiederholt. Die Phenol-Auszüge werden in kleinen Portionen in einem geräumigen, mit Wasser versehenen Gefäße durch Erwärmen zersetzt. Man zieht auch das bei der Zersetzung gebildete Wasser ab und destilliert. Bei 200° geht das untere Phenol über, von 200—350° destillieren die Produkte der Zersetzung.

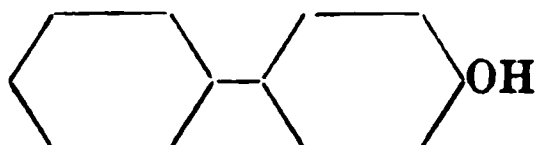
Sie werden mit 30 kg Toluol gemischt und die warme Toluollösung mehrmals mit warmer, ca. 5 prozentiger Natronlauge geschüttelt, in der die in der Natronlauge löslichen Körper entfernt sind. Der Toluolzusatz ist die Trennung der Schichten. Bei der nun folgenden Fraktionierung

wird zunächst das Toluol wiedergewonnen, zwischen 240 und 290° geht Phenoläther



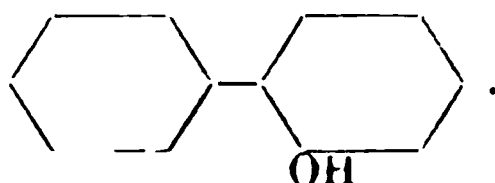
über, der nach einmaliger Rektifikation bei 255—258° siedet.

Die in Natronlauge löslichen Teile werden mit Salzsäure gefällt, durch Destillation oder Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Es wird p-Oxydiphenyl



erhalten.

In der Mutterlauge findet sich o-Oxydiphenyl

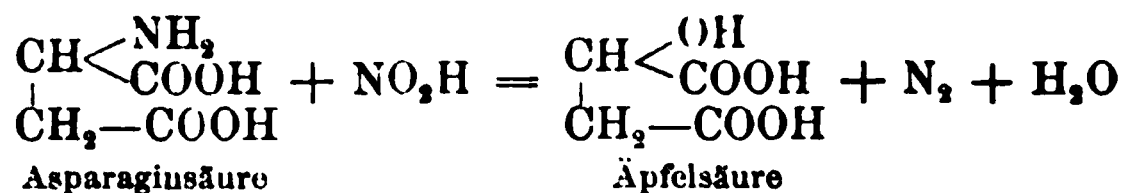


HIRSCH hat so auch Phenyl-o-tolyläther, Phenyl- $\alpha$ -naphtyläther u. d. dargestellt. Die durch Ausschütteln leicht gewinnbaren Phenollösungen Diazokörper ermöglichen also in der aromatischen Reihe die Darstellung Äthern und gemischten Äthern aller Art, für die hier die bequem zugänglichen Amide das Ausgangsmaterial sind.

Über sonstige Verwertbarkeit dieser Phenollösungen ist bisher nicht bekannt.

### Salpetrige Säure.

PIRIA<sup>1</sup> ist als der erste mit Hilfe von salpetriger Säure zu wertvollen Umsetzungen gekommen, indem er mit ihrer Hilfe die Asparaginsäure in salpetersaurer Lösung in Äpfelsäure (siehe weiterhin Näheres über den Verlauf der Umsetzung)

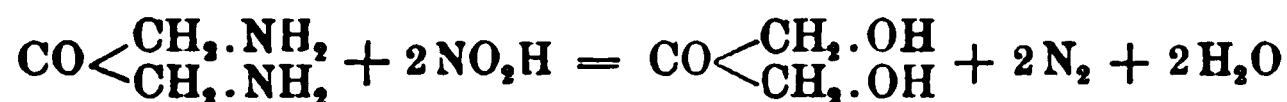


übergeführt hat. Nach ihm hat namentlich STRECKER<sup>2</sup> aus vielen Amiden auf diesem Wege die entsprechenden Oxyverbindungen erhalten. Hat man die „PIRIASche Reaktion“ mit weit empfindlicheren als den genannten Substanzen auszuführen, so wird man, wie es KALISCHER<sup>3</sup> etwa 40 Jahre vorher that, verfahren. Dieser versetzte 2,53 g salzsaures Diamidoaceton in wässriger Lösung mit 4,62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmtem Silbernitrit, dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtriert man ab. Alsdann beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und man thut gut, von jetzt ab die stark erhitzende Flüssigkeit zu kühlen. Nachdem durch gelindes

<sup>1</sup> Ann. 68. 349. — <sup>2</sup> Ann. 68. 54.

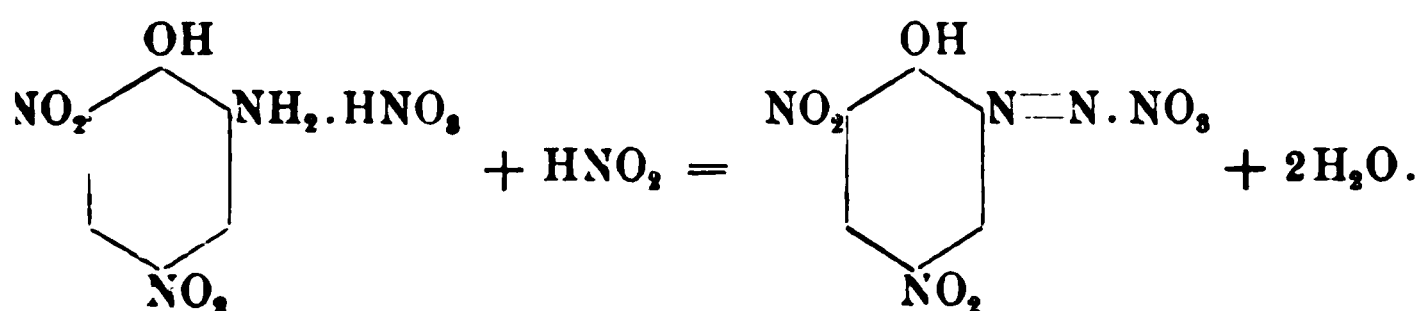
<sup>3</sup> B. 28. 1522.

auf dem Wasserbade die Reaktion schliesslich beendet ist, hat man



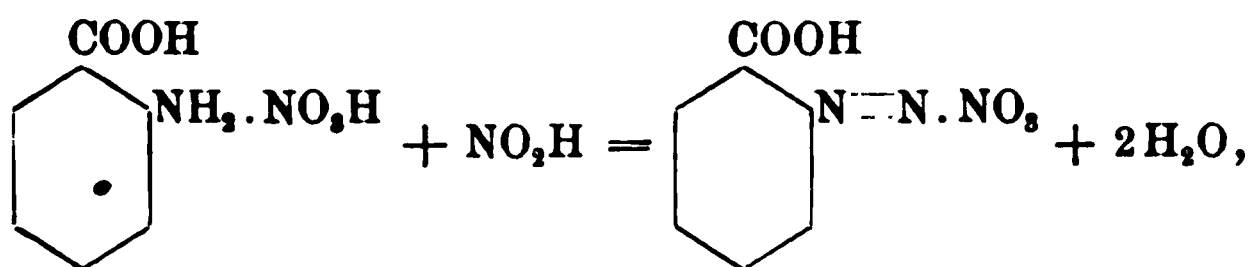
ösung.

LAHL<sup>1</sup> hat aber, wie CHIOZZA mitteilt, als erster bei Einwirkung von salpetrigem Gas auf Naphtylamin die Bildung eines Körpers beobachtet, der Stickstoff reicher als das Ausgangsmaterial ist, also in die Reihe Diazokörper gehört. GRIESS<sup>2</sup> gelangte dann bei Einwirkung des Gases salpetrigsaure gelöstes m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) zu Diazodinitrophenol, welchem er in Rücksicht darauf, dass es vollständig den Charakter eines Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, die die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, in Ermangelung anderer Namen Diazodinitrophenol gab



ist als der wahre Entdecker der Diazoverbindungen zu betrachten, ihm erst ihre Brauchbarkeit als Durchgangsstadium zu anderen Verbindungen, also ihre grosse Reaktionsfähigkeit erkannt wurde. Sehr bald fand man sowohl in alkoholischer wie in ätherischer salpetrigsaurer Lösung, dass aber niedrige Temperatur ein Haupterfordernis beim Diazotieren ist, und dass die Einwirkung auf freie Amidogruppen anders, als wenn sie an Säure gebunden sind, verläuft.

Setzt man auf eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoesäure salpetrigsaures Gas wirken, so bildet sich Diazoamidobenzoesäure. Setzt man die Amidobenzoesäure, in kalter wässriger oder alkoholischer Salpetrigsäure, löst,



Entfernung des salpetrigsauren Gases aus, so scheidet sich bei Anwesenheit einer konzentrierten Lösung sehr bald Salpetrigsäure-Diazobenzoesäure aus.

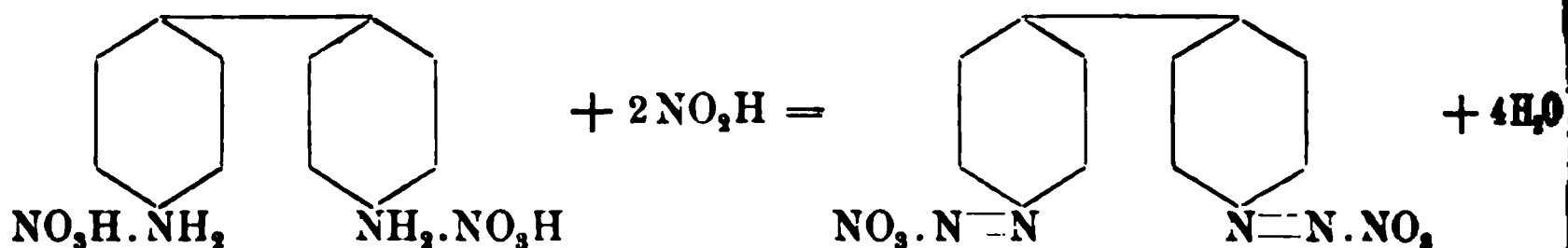
Zur Darstellung des salpetrigsauren Diazobenzols<sup>4</sup> liess er salpetrigsaures salpetrigsaures Anilin



in Wasser, welches mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser



übergossen war, wobei er dafür sorgte, daß die Temperatur nicht über 30°C stieg. Sobald Kalilauge aus einer Probe kein Anilin mehr abschied, wurde die Reaktion als beendet angesehen und die filtrierte wässrige Lösung des Produkts mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Nach Zugabe von etwas Äther schied sich die neue Verbindung alsdann fast vollständig im krystallisierten Zustande ab. Auch stellte er<sup>1</sup> schon 1867 die erste der nun für die Herstellung der substantiven Farbstoffe so wichtig gewordenen Tetrazoverbindungen dar, indem er eine wässrige Lösung von salpetersaurem Benzidin



mit salpetriger Säure behandelte; die von etwas brauner Materie abfiltrirte Lösung lieferte nach Zusatz von Alkohol und Äther krystallisiertes Tetradiphenylnitrat.

Solche alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen muß man, wie er mittelst, ehe man sie zum Zwecke der Wiedergewinnung des Äthers der Destillation auf dem Wasserbade unterwirft, mit etwas Wasser schütteln, um etwa in ihnen vorhandene Krystalle in Auflösung zu bringen. Die Unterlassung dieser Vorsichtsmaßregel kann zu den gefährlichsten Explosionen Veranlassung geben.

Sind Diazoverbindungen schon unter diesen Bedingungen gefährlich, ist vor ihrer Darstellung in fester Form, wenn sie nicht gleichzeitig parallel mit anderen Substanzen gemischt werden, worüber wir das Nähere weiter hin finden, nicht genug zu warnen. Mancher unvorsichtige Anfänger ist durch eine bei diesem Arbeiten von ihm herbeigeführte Explosion um sein Leben Teile seiner das Präparat umrührenden Hand u. s. w. gekommen. Diazobenzolnitrat z. B. explodiert schon bei gelindem Erhitzen heftiger als Knallquecksilber.<sup>2</sup>

HEINZELMANN<sup>3</sup> leitete durch eine salzsaure alkoholische Lösung von krystallisierter Anilindisulfosäure in starkem Alkohol salpetrigsaures Gas und fällte die Lösung mit Äther. Die anfangs ölige Abscheidung erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure zu Krystallen der Diazobenzoldisulfosäure.

SCHMITT<sup>4</sup> diazotierte salzsaures Amidophenol in der Art, daß er es mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, übergoss, indem er gleichzeitig mit Eiswasser kühlte. Als er hierauf zu der so erhaltenen Flüssigkeit viel Äther setzte, erstarrte das Ganze sehr bald durch die Menge des auskrystallisierenden salzsauren Diazophenols.

Manche Diazoderivate sind auch schon in absolutem Alkohol allein unlöslich. So erhielt ASCHER,<sup>5</sup> als er in diesem Mittel salzsaure Amidtoluolsulfosäure suspendierte, nach dem Einleiten der salpetrigen Säure sofort

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 101. 91. — <sup>2</sup> BERTHELOT, *B. Par.* 37. 85. — <sup>3</sup> *Ann.* 188. 174.

<sup>4</sup> *B.* 1. 67. — <sup>5</sup> *Ann.* 161. 8 und 172. 235.



ei von krystallisierter Diazotoluolsulfosäure. Nach MOHR<sup>1</sup> vermag Alkohol manchmal die Diazotierung zu verhindern. Er fand nämlich, p-Diazobenzilsulfosäure nicht entsteht, wenn man zu der mit ab- Alkohol übergossenen salzsauren Amidosäure salpetrige Säure leitet, aber erhalten wird, wenn man das Agens auf die mit Wasser über- säure in Gegenwart von Salzsäure wirken läßt, worauf man sie aus erigen Lösung durch Alkohol fällen kann.

lere Diazoverbindungen wieder lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung mal durch Eingießen in Äther-Alkohol gewinnen. Sie können aber einzelnen Fällen durch Zusatz von Salzsäure teils als freie Diazo- ng, teils als Salze abgeschieden werden.

teilt KOLLREPP<sup>2</sup> mit, daß, als er Chloramidophenolsulfosäure in eis- Wasser suspendierte und salpetrige Säure durchleitete, nach kurzer klare Lösung entstanden war, aus der aber selbst beim Eingießen -Alkohol nichts ausfiel; als er jedoch gasförmige Salzsäure einleitete, Krystalle, welche sich als Chlordiazophenolsulfosäure erwiesen, die verdünnter Salzsäure umkrystallisieren liefs.

### Natriumnitrit.

i kann also, wie wir gesehen haben, mittels salpetriger Säure bzw. Gasgemischen, welche sich wie sie verhalten, Diazoverbindungen aus von Amidosalzen sehr wohl darstellen. Aber sie wären gewifs nie wärtigen grofsen Bedeutung gelangt, wenn kein besserer Weg zu rstellung gefunden worden wäre. Denn das Arbeiten nach dieser wenn es auch bei manchen Gelegenheiten für Laboratoriumszwecke metste bleiben wird, wird immer ziemlich unerfreulich sein, zumal r quantitativen Verwendung der salpetrigen Säure im allgemeinen Rede sein kann.

ie hat erst MARTIUS ermöglicht, indem er das Diazotieren dahin e, daß er nicht mehr in die Lösung salpetrigsaures Gas leitet, sondern gend angesäuerten Lösung des Amidosalzes die berechnete Menge ung von Natriumnitrit fliefsen läfst. Hierdurch kommt die salpetrige antitativ in statu nascendi zur Anwendung und Wirkung, und hier- ist das Diazotieren zu einer der leicht ausführbarsten Operationen . Das Natriumnitrit des Handels pflegt 98%  $\text{NaNO}_2$  zu enthalten. m man sich eine zehnprozentige Lösung desselben vorrätig hält, ist os, die zur Diazotierung nötige Menge von ihm abzumessen.

olgender ebenso präzisen wie klaren Weise teilt FRIEDLÄNDER<sup>3</sup> über ahren, sowie das Verhalten der Substanzen dabei folgendes mit: he primäre Aminbasen, wie Anilin, Xylidin u. s. w., deren Salze in eicht löslich sind, werden in saurer Lösung durch Zugabe der mole- fenge von in Wasser gelöstem Natriumnitrit fast momentan diazotiert. isliche Salze, wie Benzidinsulfat, erfordern eine mehrstündige Ein- lauer; das gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen

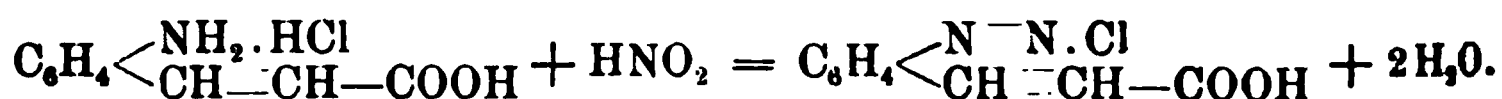
<sup>1</sup> 221. 220. — <sup>2</sup> Ann. 234. 29.  
<sup>3</sup> Schritte der Teerfabrikation, I. 542.

Amidosulfosäuren, wie Sulfanilsäure, Naphtionsäure. Behufs feinerer Verteilung im Wasser werden diese stets aus ihrer alkalischen Lösung als Säuren abgeschieden und dann direkt der Einwirkung der molekularen Masse von Natriumnitrit bei Gegenwart von 1 Mol. Salzsäure ausgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist auch hier die Umsetzung eine vollständige und quantitative.

Im allgemeinen thut man gut, in sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Man giebt in sie, um die Temperatur niedrig zu halten, am besten gerade Eisstücke.

So kommt man z. B. zum Tetrazostilbenchlorid,<sup>1</sup> indem man 28,3 g salzsaures Diamidostilben in 5000 Liter Wasser löst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfließenlassen einer Lösung von 13,8 g Natriumnitrit in 200 Liter Wasser tetrazotiert.

FISCHER und KUZEL<sup>2</sup> lösten z. B. in der Wärme 10 Teile Amidosäure in 9 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) entsprechend 2 Mol. und in 70 Teilen Wasser, ließen die Lösung erkalten, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hatte, und fügten dann unter Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge Natriumnitrit zu. Gewöhnlich geht hier die ganze Salzmasse in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet sich die salzsaure Diazoverbindung als gelbliches Krystallpulver ab:



GABRIEL<sup>3</sup> verfuhr etwas anders und kochte 5 g Amidozimtsäure mit 7,5 g Salzsäure von 20% und 27,5 g Wasser bis zur Lösung, ließ die Lösung abkühlen und setzte zu dem noch lauwarmen Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrats nach und nach eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser. Dabei wird das Magma flüssig; nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst. Man filtriert die Lösung schnell ab und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen konzentrierter Salpetersäure, wobei sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der Orthodiazozimtsäure (5 g) ausscheiden.

BERNTHSEN<sup>4</sup> löste 3 g Amidodiäthylanilinthiosulfosäure in 0,6 g Kalium und Wasser und goß die Lösung in etwa 300 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:15). Zu der stark sauren Flüssigkeit, die durch Eis auf +3–5° C. abgekühlt war, wurde langsam eine Lösung von 0,75 g Natriumnitrit gegeben. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine feste Fällung, welche von Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen läßt man die ätherische Lösung verdunsten. Die hinterbleibenden Krystalle werden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther

reinholt, sie sind  $\text{C}_6\text{H}_3\text{<}\begin{matrix} \text{N}:(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N} \\ \text{S} \end{matrix}$  Diazothiodiäthylanilin.

Weitere genaue Angaben über das Diazotieren mit Natriumnitrit findet man noch bei der Beschreibung der Darstellung fester Diazokörper.

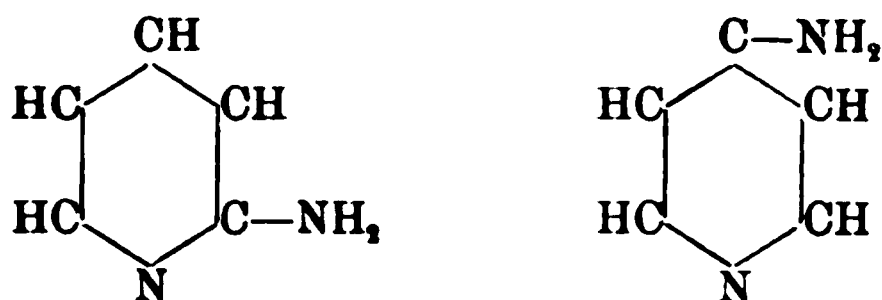
Will man in der Lösung des Diazosalzes neben diesem kein Calciumnatrium oder ein anderes anorganisches Salz haben, denn in fast allen Fällen

<sup>1</sup> D. R.-P. 43142. — <sup>2</sup> Ann. 221. 272. — <sup>3</sup> B. 15. 2295. — <sup>4</sup> Ann. 251. 11

nan Salzsäure zum Ansäuern, während Schwefelsäure und Salpetersäure selten zur Verwendung gelangen, so bedient man sich an ihrer organischen Säuren. Namentlich Essigsäure findet Anwendung, die als sogar besonders vorteilhaft sein mag (siehe z. B. die weiterhin beschriebene Diazotierung des o-Nitro-p-phenylendiamins). Weit seltener gelangen Salpetersäure und andere zur Benutzung.

Die Frage, ob Amidogruppen, die an stickstoff-, schwefel- u. s. w.-haltigen Verbindungen sitzen, diazotierbar sind, ist noch nicht viel untersucht. Unmöglich ist es nicht, wenn auch die Wahrscheinlichkeit im allgemeinen nicht sehr groß ist.

Wie MARCKWALD<sup>1</sup> konstatierte, scheint speziell das Verhalten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidopyridine



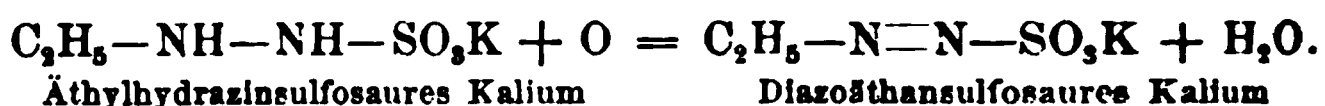
mit aromatischen Verbindungen in gewisser Weise analog zu sein. Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidopyridine lassen sich zwar, in verdünnten Säuren überhaupt nicht diazotieren, dagegen gelingt dieses bei ihnen und ihren Salzen glatt in konzentrierter Schwefelsäure. Nur läßt sich die Diazoverbindung als solche hernach nicht fassen. Gießt man nämlich die schwefelsäure Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff, und man erhält stattdessen die entsprechende Oxyverbindung. Beim Eingießen in Äthylalkohol erhält man die Äthoxy-, beim Eingießen in konzentrierte Salzsäure die Hydrochlorverbindung. Die Diazoverbindungen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidopyridine zeigen in großen ganzen schon das Verhalten in der Kälte, welches man bei aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen antrifft. Sie sind somit als Durchgangsstadien vielleicht nicht weniger brauchbar als letztere.

### Weitere Diazotierungsmethoden.

BERNSTEIN und GIRARD<sup>2</sup> empfehlen Diazoverbindungen aus aromatischen Verbindungen durch Einwirkung der Salpetrigschwefelsäure (Nitroschwefelsäure in krystallisiertem Zustande, Bleikammerkrystalle) oder des aus Salpetrigschwefelsäure  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  durch Destillation mit Kochsalz leicht darzustellenden Nitroxylchlorids darzustellen. Zur Gewinnung der Diazoverbindung des Toluidins verfahren sie z. B. so, daß sie das Toluidin in Äther (oder Benzol) lösen und die Lösung mit dampfförmigem Nitroxylchlorid unter Kühlung mit Eis behandeln. Nach beendeter Reaktion fällt das Produkt aus der Lösung mit Wasser oder Kochsalzlösung, falls es nicht weiter auskristallisiert.

<sup>1</sup> 27. 1318. — <sup>2</sup> D. R.-P. 6034.

Von Hydrazinverbindungen ausgehend kann man durch Oxydation Diazoverbindungen kommen:



So kam FISCHER<sup>1</sup> zum diazoäthansulfosauren Kalium, als er die zentrierte wässrige Lösung der Hydrazoverbindung mit einem Überschuß gelbem Quecksilberoxyd versetzte und sofort filtrierte. Durch Zusatz Alkohol und schließlich Äther erhielt er die Verbindung in Krystallen.

Nach MÖHLAU<sup>2</sup> erhält man Diazobenzolchlorid bei Einwirkung 7 Teilen Zinkstaub unter allmählicher Zugabe von 34 Teilen Salzsäure (Gew. 1,16) auf eine abgekühlte Lösung von 15,5 Teilen salpetersaurem Benzol in 500 Teilen Wasser.



Die Reaktion soll nach ihm von ganz allgemeiner Anwendbarkeit sein. Ausführliches über das Verfahren finden wir im Kapitel „Reduktion“ unter Zinkstaub.

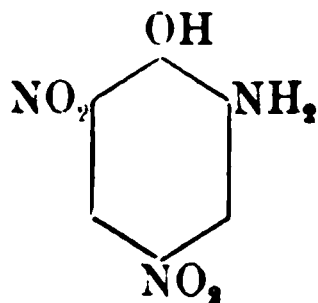
### Verfahren für schwieriger zu diazotierende Amidoverbindungen

Hier kommen in Betracht nitrierte Amine, Diamine, nitrierte Diamine und die Aufgabe, bei Diaminen nur eine Amidogruppe zu diazotieren.

### Verhalten nitrierter Amine und nitrierter Diamine.

Der Einfluß der Nitrogruppen auf am gleichen Ringe benachbarte Amidogruppen scheint hinsichtlich deren Diazotierbarkeit außerordentlich wechseln zu können. Die noch ausstehende genaue Durchforschung dieses Gebietes wird zu gewiß auch theoretisch wertvollen Ergebnissen führen.

Dafs selbst die Nachbarschaft zweier Nitrogruppen an einem Ring die Diazotierbarkeit einer Amidogruppe durch salpetrigsaures Gas nicht hindert, folgt daraus, dafs doch GRIESS, wie bereits erwähnt wurde, den ersten genauer untersuchten Diazokörper aus dem Dinitroamidophenol

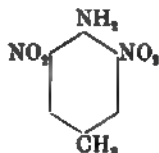


gewann. Für GRIESS war es ein reiner Glückszufall, dafs er gerade diesem Dinitrokörper arbeitete, mit vielen anderen Dinitrokörpern hat seine Reaktion versagt.

Wie nämlich CLAUS und BEYSEN<sup>3</sup> gefunden haben, bereitet die Diazotierung Schwierigkeit, ja sie ist nach den gewöhnlich üblichen Methoden

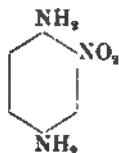
<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 2. 38. 401. — <sup>2</sup> *D. R. P.* 25146. — <sup>3</sup> *Ann.* 266. 224.

bar, wenn die beiden orthoständigen Stellen zur Amidogruppe besetzt sind. Sie mußten zum Diazotieren des Dinitro-



dafs sie es im doppelten Gewicht reinen Schwefelsäurehydrats dieser durch Eis gekühlten Lösung so viel kaltes Wasser zugeben eine schwache Abscheidung von Dinitro-p-toluidin beim Stehen blieb. Die beiden Nitrogruppen heben also auch die Amidogruppe so vollständig auf, dafs keine Salzbildung mehr. In diese ununterbrochen weiter gut gekühlte Lösung ward nun beim Rühren etwa 5—6% mehr als die theoretische Menge feinsten Natriumnitrit allmählich eingetragen. Kurze Zeit nach dem Eintritt des Anteils wurde die Reaktionsmasse tropfenweise in Eiswasser gegeben, werden etwa 70% des Materials diazotiert. Das unangegriffene Nitrophenol beim Eintragen in Eiswasser ausscheidet, gewinnt man durch Abfiltrieren. Die wenig beständige Lösung der Diazoverbindung wurde nach der SANDMEYERSCHEN Methode auf einen gebromten Körper ver-

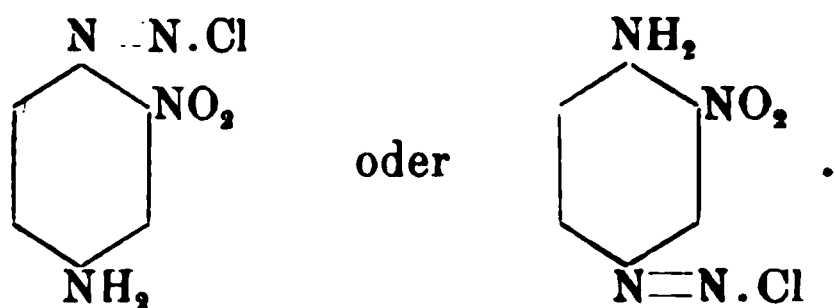
wandelt im vorangehenden, wie eine Amidogruppe, je nach den Stellen der zwei Nitrogruppen zu ihr, ganz verschieden von ihnen beeinflusst wird. Es zeigt sich nun bei Diaminen schon der Einfluss einer Nitrogruppe auf die Diazotierung. Näheres hierüber wissen wir durch BÜLOW,<sup>1</sup> woraus sich ergibt, dass in nitrierten Diaminen zwar nicht beide Amidogruppen gleichzeitig, aber nacheinander diazotiert werden können. Diese Beobachtung bestätigt die Vorstellung einer außerordentlichen Anzahl von Körpern verwertbar ist, wenn man von vornherein die Stellung der Gruppen am Ring kennt. So man z. B. im Diamin die eine Amidogruppe, welche wahrhaftig in der Metastellung zur Nitrogruppe stehende sein wird, diazotiert, mittels einer entsprechenden Reaktion das gewünschte Atom oder den Rest an ihre Stelle gebracht, so kann man alsdann mit der Amidogruppe ebenso verfahren, und an ihre Stelle einen anderen Rest bringen, worauf nunmehr weiter noch der Ersatz der Nitrogruppe, etwa durch eine Amidogruppe hindurch durch alles mögliche angängig ist. BÜLOW untersuchte o-Mononitro-p-phenylendiamin liefert selbst mit



Überschuss von wässriger Salzsäure nur das einsäurige Salz  $(H_2)_2 \cdot HCl$ . Diese Veränderung der Sättigungskapazität, gegen-

über der nicht nitrierten Base, kann doch auch hier nur der Nitro-Charakter zugeschrieben werden. Auch Mononitranilin ist eine sehr schwache Base, die sich indessen noch ziemlich leicht, namentlich in stark saurer wässriger Lösung, diazotieren läßt. Beim Dinitroanilin ist aber wieder der Nitro-Charakter so völlig aufgehoben, daß nach BÜLOW auch dieses nur noch besondere Methoden in seine Diazoverbindung übergeführt werden kann.

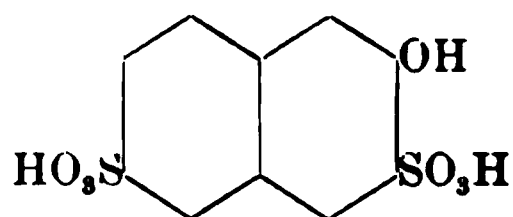
Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens zu Säuren erklärt sich auch bis zu einem gewissen Grade wenigstens das eigentümliche Verhalten des o-Nitro-p-phenylendiamins gegen salpetrige Säure. Das Nitrodiamin wird nämlich bis über 90%, selbst bei einem Überschuss von Nitrit, nicht in eine Tetrazoverbindung übergeführt, sondern in eine Diazoverbindung, als deren Konstitution eine der beiden folgenden Formeln anzunehmen ist.



Die Wahrscheinlichkeit läßt auf die zweite Formel schließen. Denn ist die durch die Nitrogruppe weniger beeinflusste Amidogruppe die Ursache des Nichtentstehens der Tetrazoverbindung, und die Nitrogruppe kann doch nur Ursache des Nichtentstehens des Körpers sein.

In glatterer Weise als in mineralsaurer Lösung erhält man die Diazoverbindung des Nitrodiamins, ohne daß dabei auch nur die geringste Menge von Tetrazoverbindung entsteht, wenn man das salzsaure Salz im Überschuß eines starken Überschusses von Essigsäure in Wasser löst und 1—5—10% 20prozentige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt.

Diese Diazoverbindung ist in der essigsauren Lösung auffallend beständig. Denn selbst nach vierwöchentlichem Stehen im Sommer ohne äußere Einwirkung war die Diazoreaktion, nämlich Farbstoffbildung in alkalischer Lösung, in bestimmten Mengen  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R, welche man nach den Angaben eines Patentes<sup>1</sup> beim Sulfieren von  $\beta$ -Naphthol erhält, und die die Kon-



besitzt, erst um wenig abgeschwächt. Nur ganz geringe Mengen des braunen Pulvers hatten sich in der Zeit abgeschieden.

Der durch Kombination der Diazolösung des o-Nitro-p-phenylendiamins in der sodaalkalischen Lösung der  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure entstandene Farbstoff scheidet sich bald in schönen Krystallen ab. Er ist das Natriumsalz der (1)-Amido-(2)-nitrobenzol-(4)-azo- $\beta$ -naphtholdisulfosäure. Während vorher die zweite Amidogruppe des Diamins gegen Nitrit indifferent war, läßt sich in ihm die noch vorhandene Amidogruppe leicht in die Diazover-

<sup>1</sup> D. R.-P. 3229.



n diazotiert dazu am besten in schwach salzsaurer Lösung in Überschuß von Natriumnitrit.

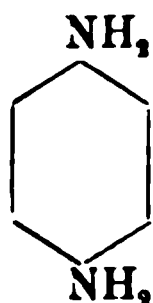
Idende Diazonitroazokörper scheidet sich in blauroten schweren aus. Dieses Verhalten zeigt, wie die Nitrogruppe ihrer Wirkungskraft durch neben sie eingeführte weitere Gruppen den kann.

### Verhalten von Diaminen und Benzidin.

Diazotieren von nicht nitrierten Diaminen bereitet manche elche wohl zum Teil durch ihre leichte Oxydierbarkeit bedingt die Ursache, daß die salpetrige Säure eben oxydierend statt sie einwirkt. Entzieht man aber die eine Amidogruppe der man sie z. B. acyliert, so scheint die Diazotierung der zweiten zt leicht vor sich zu gehen. Ob es möglich ist, hernach das n und nun die zweite Gruppe zu diazotieren, scheint noch ersucht zu sein. Die Empfindlichkeit des Diazokörpers wird hier erst seine Weiterverarbeitung in eine beständigere Ver- en, bevor man an die Wiederabspaltung der Acylgruppe , ist das  $\alpha$ -Naphtylendiamin<sup>1</sup>



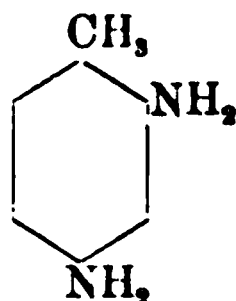
als das p-Phenylendiamin



verbindung überführbar, weil durch oxydierende Einwirkung Säure sofort  $\alpha$ -Naphtochinon<sup>2</sup> entsteht. Wird aber in die pe des  $\alpha$ -Naphtylendiamins der Acetylrest eingeführt, so ist tstehenden  $(\text{CH}_3\text{.CO})\text{HN.C}_{10}\text{H}_6\text{.NH}_2$ , wie nach den voraus- ilungen zu erwarten ist, die übriggebliebene Amidogruppe ar.

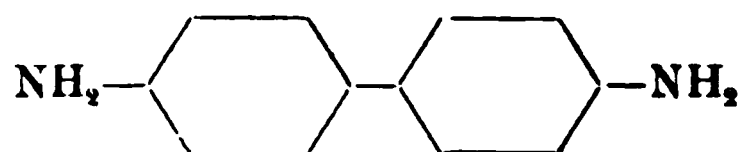
endiamin scheint weniger empfindlich als die Paraverbindung Säure zu sein. Man kann es nämlich auf die Art diazo- eine Mischung von 600 Liter Wasser und 55 kg Salzsäure auf  $0^\circ$  abkühlt, worauf man unter gutem Rühren eine auf ösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin<sup>3</sup> und 10,4 kg Nitrit, Wasser gelöst, zulaufen läßt. Die Diazotierung ist dann nach idet.

Ganz ähnlich ist mit dem m-Toluylendiamin<sup>1</sup>



zu verfahren. Auch hier bringt man eine Mischung von 800 Liter und 75 kg Salzsäure durch Zugabe von Eis auf 0°, und läßt da gutem Rühren eine eiskalte Lösung von 12,2 kg m-Toluylendiamin in Nitrit in 5000 Liter Wasser zulaufen, worauf nach 10 Minuten die Diazotierung als beendet anzusehen ist. Es ist also wohl nicht unwahr, daß sich auf diesem Wege im allgemeinen die Metadiamine diazotieren lassen.

Wir lernten soeben eine Methode kennen, derzufolge man Diamine, die eine Amidogruppe sozusagen halbseitig diazotierbar sind, diazotieren kann, indem die beiden Amidogruppen wie im Benzidin an zwei verschiedenen Ringen



sitzen, das doppelte Diazotieren, und schützt man die zweite Gruppe, so bekommt man eine Tetrazoverbindung. Denn dann findet nicht eine gleichzeitige Umwandlung der beiden Amidogruppen in Diazogruppen statt, sondern es wird bei Anwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure nur ein Molekül Diamin zunächst nur eine Amidogruppe der Base in die Diazogruppe verwandelt, sondern es wird vielmehr nahezu die Hälfte des Diamins in Tetrazoverbindung übergeführt, während die andere Hälfte unverändert bleibt.

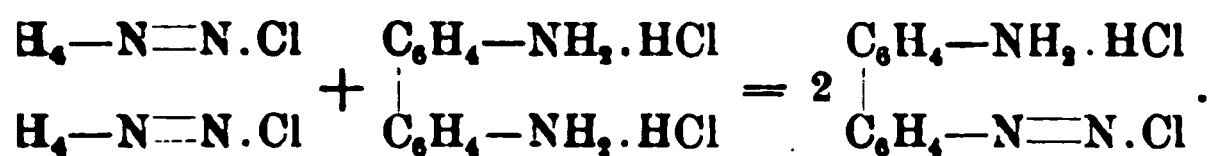
Dieses Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt also z. B. das Benzidin. Auch hier entsteht bei der Diazotierung mit einem Molekül salpetriger Säure hauptsächlich Tetrazodiphenyl, während eine entsprechende Menge Benzidin unverändert bleibt; nur einige Prozente der angewandten Base werden in Amidodiazodiphenyl umgewandelt.

Bei der großen Bedeutung, welche das Benzidin in der Farbstoffindustrie jetzt besitzt, ist es leicht erklärlich, daß man Versuche zur einseitigen Diazotierung dieser Azokomponente angestellt hat. In den D. R.-P. Nos. 152660 und 52661 liegen die Ergebnisse älterer Versuche vor, die einen Wert aber nicht beanspruchen können.

TÄUBER<sup>2</sup> hat dann folgende rationelle Methode zur einseitigen Diazotierung des Benzidins aufgefunden. Sie besteht in der Einwirkung von p-Tetrazodiphenylsalz auf die äquimolekulare Menge eines Benzidins in wässriger Lösung. Hierbei vollzieht sich zwischen einer Amidogruppe und einer Diazogruppe ein Platzwechsel, der bei einer Temperatur von 0° etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt. Nebenher findet allerdings auch

<sup>1</sup> D. R.-P. 103685. — <sup>2</sup> B. 27. 2627.

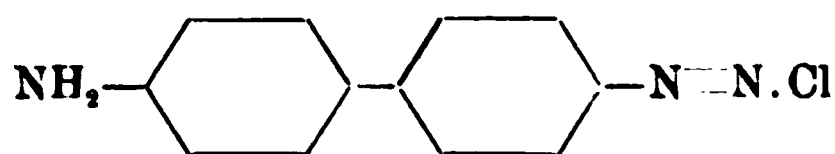
ang statt, so daß man nur zu einer Ausbeute von schätzungs-  
 % der theoretischen gelangt



ode dürfte der Verallgemeinerung fähig und überall dort an-  
 wo die in Betracht kommenden Diazoverbindungen nicht allzu  
 l; denn die Reaktion beansprucht eben ziemlich viel Zeit, so  
 beständige Diazoverbindungen Zersetzung erleiden, bevor die  
 r einen Diazogruppe sich vollzogen hat.

dodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe  
 . Die primären Azofarbstoffe, welche man daraus erhalten  
 hnisch wertlos, hauptsächlich wegen ihrer geringen Löslichkeit;  
 i, die man durch weitere Diazotierung der primären und Kom-  
 abei resultierenden Diazoverbindungen mit verschiedenen Azo-  
 gewinnen kann, sind einfacher und billiger aus Benzidin direkt

stellung nun von Amidodiazodiphenylchlorid



250 g Benzidin in 3,5 Liter Wasser und 470 g 22prozentiger  
 er Wärme, läßt die Lösung unter Umrühren erkalten, und fügt,  
 • kräftigem Rühren, weitere 470 g Salzsäure hinzu. Hierbei  
 saure Benzidin größtenteils in fein krystallinischem Zustande

Man kühlt nun die ganze Mischung durch hineingeworfene  
 ab, und diazotiert das Benzidin, indem man unter beständigem  
 ösung von 200 g Natriumnitrit (94prozentig) in 1 Liter Wasser  
 fsen läßt. Die so gewonnene Lösung von Tetrazodiphenyl-  
 gt man mit einer Lösung von 250 g Benzidin in 3,5 Liter  
 00 g 22prozentiger Salzsäure. Diese Lösung von salzsaurem  
 nur soweit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, daß noch keine  
 des Salzes erfolgt. Die vereinigten Lösungen läßt man bei  
 tur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren 2—3 Tage

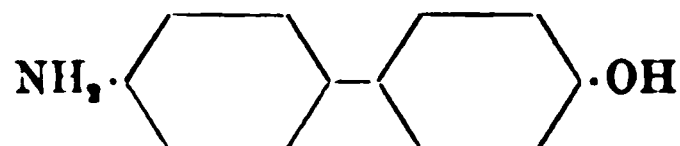
an von Zeit zu Zeit Proben, die man mit verdünnter Schwefel-  
 so beobachtet man, daß die Menge des ausgefallten Benzidin-  
 s bekanntlich in Wasser sehr schwer löslich ist, von Stunde zu  
 nt; schon nach 24 Stunden beträgt sie weniger als 30% der

igkeit färbt sich allmählich immer dunkler; es bildet sich etwas  
 ler Oberfläche, und geringe Mengen von Zersetzungsprodukten  
 als dunkle, amorphe Masse aus.

ehlt sich daher, die Lösung nach 2 bis höchstens 3 Tagen zu  
 n eine weitergehende Zersetzung zu verhüten.

erte braune Lösung enthält jetzt fast ausschließlich das Amido-

diazodiphenylchlorid; Schwefelsäure fällt kein Benzidin mehr aus, und Kochen der Lösung wird hauptsächlich p-Oxy-p-Amidodiphenyl



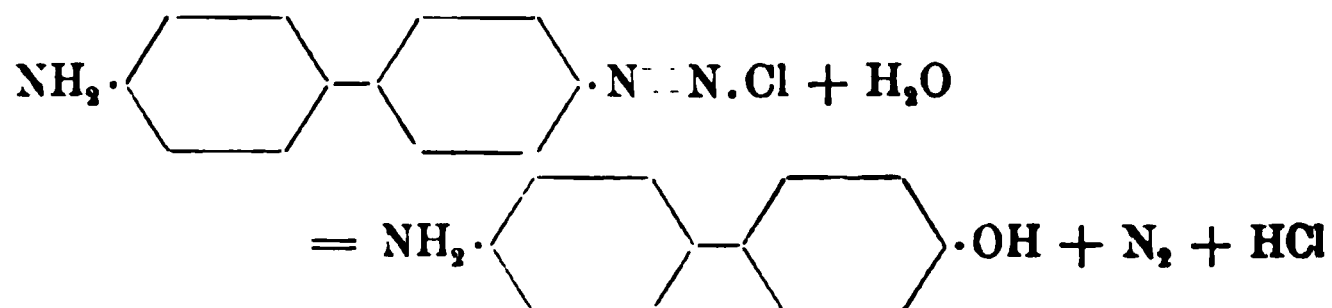
erhalten.

Hat die Flüssigkeit zu lange gestanden, so giebt sie wieder mit Salzsäure eine Fällung, die dann aber nicht Benzidinsulfat, sondern das durch Zersetzung in der Kälte entstandenen p-Oxy-p-Amidodiphenyl stellt. Eine direkte quantitative Bestimmung des vorhandenen Amidochlorids hat TÄUBER nicht versucht und dürfte wohl überhaupt nur ausführbar sein. Die Menge des durch Kochen der sauren Lösung erhaltenen Oxyamidodiphenyls kann ja nicht als ein Maßstab für die Diazoverhältnisse gelten, da der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe fast zu glatt verläuft (siehe Seite 495). In dem vorliegenden Falle zeigt die brauner, alkalionlöslicher Körper, daß auch hier Nebenreaktionen stattfinden.

Bei der Darstellung des p-Amidodiphenyldiazochlorids kann man auch so verfahren, daß man das Natriumnitrit direkt auf die Menge Benzidinsalz einwirken läßt. Man hat in diesem Falle sogar Vorteil, daß von vornherein bereits eine gewisse, wenn auch sehr geringe Quantität des einseitig diazotierten Benzidins gebildet wird.

Die Gesamtmengen von Benzidin, Salzsäure, Wasser und Natrium bleiben die oben angeführten.

Zur Umwandlung des Amidodiazodiphenylchlorids in p-Oxy-p-Amidodiphenyl



verfährt man nach TÄUBER, um das hier anhangsweise mitzuteilen, besten in der Weise, daß man in einer geräumigen Schale 1—2 Liter Wasser zum Kochen bringt und in das kochende Wasser die Diazolösung langsam einträgt, daß die Flüssigkeit beständig im Sieden verbleibt. Dadurch wird ein starkes Schäumen vermieden. Man läßt, nachdem die Zersetzung beendet ist, noch bis auf ungefähr  $\frac{1}{3}$  des Volumens der Diazolösung kochen und dann erkalten, worauf sich das salzsaure p-Oxy-p-Amidodiphenyl abscheidet (siehe also Seite 495).

### Darstellung fester Diazosalze.

Wir haben schon eingangs die festen Diazosalze erwähnt, sowie auch oft kolossale Explosionskraft hingewiesen. Man hat also bei ihrer Darstellung stets die allergrößte Vorsicht anzuwenden, wenn man sie in festem Zustande darzustellen sucht.

Einige ältere Methoden zu ihrer Darstellung, die sich der Salzsäure bedienen, haben wir Seite 501 kennen gelernt. Allgemein bekannt

trotzdem wegen des großen Wertes gerade mancher dieser andererseits bot es aber ein großes Interesse, die fertigen Diazogroßbetrieben so zu liefern, daß sie sie nur wieder im Wasser löslich haben. Die Mitteilungen darüber, wie man jetzt ungefähr im Wasser lösliche Gemische mit ihnen in beliebigen Mengen an sich an KNOEVENAGELS Verfahren anschließen. Wir werden dem wir die nicht sehr zahlreichen in Betracht kommenden Vertreter zeitlichen Aufeinanderfolge wiedergeben, wie wenige Jahre Arbeiterschaft so vieler auf diesem Gebiete mit der vollen Erfahrung gestatteten Chemiker genügten, um die Frage ihrer endgültigen Lösung zu führen.

PETER GRIESS<sup>1</sup> hatte ja empfohlen, die Diazosalze aus ihren Lösungen durch Alkohol und Ätherzusatz abzuscheiden. Am ehesten gelingt dieses noch bei den salpetersauren Diazosalzen, während salzsauren schon weniger leicht und die salzsauren so noch schwerer in fester Form erhalten werden. Dazu ist bei den Nitraten die unbequem großen Mengen Alkohol und Äther zu ihrer Ausfällung nötig hat.

### Amylnitrit.

KNOEVENAGEL<sup>2</sup> fand, daß sich die Diazosalze einfacher, und wie es allgemein fest darstellen lassen, wenn man das Wasser bei der Lösung ausschließt, und wenn man statt durch Einwirkung freier Salpetersäure mit Amylnitrit in saurer Lösung diazotiert.

Wie früher hat schon SCHMITT, wie wir im vorhergehenden erwähnen, eine Lösung von salpetriger Säure in absolutem Alkohol salzphenol diazotiert, also Äthylnitrit als Diazotierungsmittel benutzt. Dieses blieb aber unbeachtet und schien vergessen.

Die Diazobenzolsulfat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}^+\text{N—O—SO}_3\text{H}$  darzustellen arbeitet

man mindestens auf ca.  $30^{\circ}$  erkalten, wobei keine Abscheidung von Amylnitrit stattfindet und setzt dann 20 g Amylnitrit  $C_5H_{11}O.NO_2$  — wenig mehr als die berechnete Menge — hinzu. Während der Diazotierung des Anilins findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, welche man schon durch Kühlen des Gefäßes mit Brunnenwasser unschädlich machen kann, die aber nicht über  $35^{\circ}$  steigen darf, weil sonst Zersetzung eintritt. Bei der Darstellung größerer Mengen empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur vor dem Diazotieren durch Kühlen mit Eiswasser tiefer herunterzudrücken und auch nach dem Zusatz des Amylnitrits mit dem Kühlen durch Eiswasser fortzusetzen. Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Diazobenzolsulfat in schönen Nadeln ab; die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, den man zur Filtration zufiltrieren und mit wenig Alkohol und Äther nachzuwaschen braucht, um die Verbindung direkt in fast reinem Zustande zu erhalten. Tritt nach dem Hinzufügen des Amylnitrits die Abscheidung des Krystallbreis nach 15 Minuten nicht von selbst ein, so genügt oft ein Zusatz weniger Tropfen Äther, um die Krystallisation einzuleiten. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zusatz eines halben Volumens Äther noch eine weitere Menge Diazobenzolsulfat abscheiden. Die Ausbeute kommt beinahe der theoretischen gleich. Das Diazobenzolsulfat ist durch Schlag kaum zum Explodieren zu bringen, und explodiert auch beim Erhitzen nicht so gewaltig wie das Nitrobenzolsulfat.

Zur Gewinnung von Diazobenzolnitrat  $C_6H_5-N \equiv N-NO_2$  kann man, wie beim Sulfat direkt vom Anilin ausgehen, dieses in Alkohol lösen, vorsichtig unter Kühlung mit konzentrierter Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzen. Aber ebenso zweckmäßig stellt man zuerst das Anilinnitrat dar, und arbeitet mit diesem in nahezu kaltgesättigter Lösung, die man durch Zusatz von wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert hat. Fügt man zu dieser Lösung unter Kühlung mit Eiswasser etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Diazobenzolnitrat in schönen Nadeln ab. Durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Äther kann man die Abscheidung zu einer fast quantitativen machen. Getrocknet explodiert das so gewonnene Diazobenzolnitrat durch gelinden Schlag oder geringes Erhitzen äußerst heftig.

Zur Gewinnung von Diazobenzolchlorid  $C_6H_5-N \equiv N-Cl$ , das vor KROCHNAGEL niemand in fester Form in Händen gehabt hat, geht man entweder von einer kalt gesättigten Lösung des salzsauren Anilins aus, welche durch Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert wird, oder man löst das freie Amin in Alkohol, und leitet salzsaures Gas bis zur deutlichen sauren Reaktion ein. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung möglichst auf  $+5^{\circ}$  ab und fügt die berechnete Menge Amylnitrit am besten portionsweise unter fortwährender Kühlung mit Eis hinzu. Bei der Gewinnung dieses Diazosalzes ist besonders umsichtige Kühlung erforderlich, da die Diazotierung des Anilinchlorids fast momentan vor sich geht, und folgedessen die hierbei auftretende Wärmemenge beim Aufserachtlassen auf Kühlung abzielenden Maßnahmen eine plötzliche Temperatursteigerung und stürmische Stickstoffentwicklung hervorrufen kann, der man dann kaum Herr zu werden vermag. Bei hinreichender Kühlung tritt jedoch fast gar keine Gasentwicklung ein und nach kurzer Zeit setzen sich fast quantitativ die Nadeln des Diazobenzolchlorids ab, wenn man wiederum zum Schluß



n Äther hinzufügt. Das vollständig trockene Diazobenzol-  
m Erhitzen schwache Verpuffung, und ist durch Schlag nur  
ler Explosion zu bringen.

er z. B. festes p-Diazophenetoloxalat<sup>1</sup> dargestellt. Dazu  
rässerte Oxalsäure in 20 g absolutem Alkohol gelöst und mit  
ersetzt. Das Gemisch wird gut gekühlt, und 2 g p-Phenetidin  
gelöst in 15 g absolutem Alkohol, allmählich unter Umrühren  
dann läßt man bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen,  
peratur zum Schluß auf ca. 30° und filtriert ab. Aus dem  
iert nach Zusatz des dreifachen Volumens Äther das p-Diazo-  

$$\text{H}_4 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N}_2 \text{OOC} \text{---} \text{COOH}$$
aus.

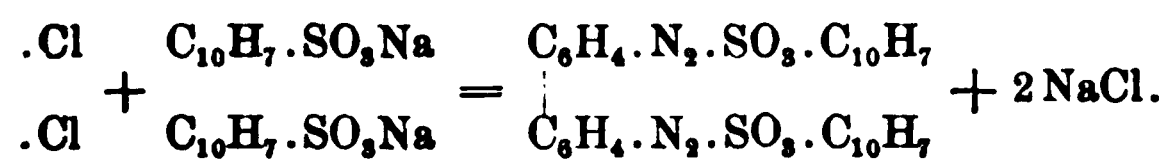
lat soll uns zur patentierten Methode KINZELBERGERS zur  
barer Diazosalzlösungen und fester Diazosalze überleiten.

rmachung von Diazosalzlösungen soll man sich nämlich nach  
es Zusatzen von Oxalsäure bedienen. So sind Diazoverbindungen  
oazobenzol und Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin) sowie  
durch Umwandlung in die Oxalate einer bedeutenden Ver-  
lich ihrer Haltbarkeit in wässriger Lösung fähig. Solche  
sich etwa 12 Stunden unverändert, während sie, ohne Oxal-  
kaum 4 Stunden brauchbar bleiben. Man löst z. B. 5,3 Teile  
n und 5,3 Teile Oxalsäure in 50 Teilen Wasser und 5,9 Volum-  
vom spez. Gew. 1,2 in der Wärme, läßt auskühlen, giebt  
zu und diazotiert mit 1,6 Teilen Nitrit.

### Sulfosaure Diazosalze.

lie Natriumsalze fast aller Säuren in Wasser leicht lös-  
ren wir im vorangehenden Kapitel, daß namentlich die  
iger Sulfosäuren hiervon Ausnahmen bilden. Dieses Ver-  
sliche Salze zu bilden, zeigen auch manche Sulfosäuren mit

utte die vereinzelt gebliebene Beobachtung gemacht, daß sich  
benzolsulfinsaurem Natrium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{Na}$  zu Diazobenzol-  
finsaures Diazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{---SO}_2\text{---C}_6\text{H}_5$  in fester Form  
bei Verwendung von benzolsulfosaurem Natrium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_3\text{Na}$   
on die Reaktion. Erst 16 Jahre später hat dann BECKER<sup>4</sup>  
a, wenn man naphtalinsulfosaure Salze auf Diazochloride, und  
am besten  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure, wirken läßt, feste Tetrazo-  
ns, Tolidins u. s. w. erhält, die getrocknet noch nach monate-  
hren den Charakter von Diazoverbindungen zeigen, also un-  
Die Bildungsgleichung der Körper ist z. B. folgende:



1. — <sup>2</sup> D. R.-P. 93109. — <sup>3</sup> B. 10. 1533. — <sup>4</sup> D. R.-P. 81039.

Nach einigem Stehen wird filtriert und bei 40—50° ge-

tzen auf dem Platinblech schmelzen die Diazosalze der Nitro-  
: unter Zersetzung, blähen sich auf und verglimmen ebenfalls  
g. Zu nitrobenzolsulfosaurem  $\alpha$ -Diazonaphtalin



B. so, daß 145 kg  $\alpha$ -Naphtylamin mit 200 kg heißem Wasser  
worauf nach dem Schmelzen des Naphtylamins 100 kg 90pro-  
zentsäure und noch 200 kg Wasser zugefügt werden. Nach dem  
st man mit 300 kg Eis, und diazotiert mit einer Lösung von  
200 kg Wasser. Nach dem Diazotieren neutralisiert man dann  
de, filtriert und fügt das Filtrat zu einer Lösung von 230 kg  
saurem Natrium in 500 Liter Wasser. Die Fällung wird durch  
alz vervollständigt, dann filtriert, und bei 40—50° getrocknet.

### otieren in Gegenwart von überschüssiger Säure.

t man auch die Diazoverbindungen in eine haltbare versand-  
auf Grund der Beobachtung gebracht, daß in Gegenwart von  
Mineralsäure, d. h. von mehr Säure als zur Diazotierung nötig  
verbindungen eine solche Beständigkeit erhalten, daß sie ohne  
setzung anhaltend einer Temperatur bis ca. 45° ausgesetzt  
igt bzw. zur Trockne gedampft werden können. Auch auf  
oll man zu Diazoverbindungen in konzentrierter oder fester  
, welche sehr beständig sind, und sich gut wieder in Wasser

erfüllt eine so zubereitete Lösung, frisch zur Farbstofffabrikation verwendet, vollständig ihren Zweck. Ein Aufbewahren derselben ist aber nicht möglich, denn schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stellt sich eine Abscheidung eines schmutzig gelben Niederschlages teilweise Zersetzung ein, die bei erhöhter Temperatur schnell zunimmt.

Anders verhält sich aber die Diazolösung, wenn sie sofort nach der Vorbereitung mit einem größeren Überschuss von Säure — etwa 50% der theoretischen Menge — versetzt oder dieser Überschuss schon von vornherein bei der Diazotierung zugegeben wird.

Eine so bereitete Diazolösung zeigt nun nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch bei erhöhter Temperatur eine verhältnismässig lange Beständigkeit, welche ein Eindampfen derselben gestattet. Es werden z. B. 10 g p-Nitranilin mit 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure von 66° in möglichst konzentrierter wässriger Lösung diazotiert. Die Diazolösung wird in einem Vakuumapparat aus Blei oder Kupfer zweckmässig bei 45° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft. Die Masse wird dann entweder, wenn die Konzentration bis Sirup- oder Teigform vorgeschritten ist, aus dem Apparat herausgenommen, und mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie die Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird, oder die Diazolösung wird von vornherein mit 50 kg Natrium- bzw. 50 kg Thonerdesulfat versetzt und damit zur Trockne verdampft. Statt der Schwefelsäure kann auch Salzsäure dienen oder können saure Salze wie Natriumbisulfat zugesetzt werden. Solche Salze scheinen für die Beständigkeit der Diazolösungen besonders günstig zu sein, heisst es bereits in diesem Patente.

### Disulfosaure Diazosalze.

Es stellte sich bald heraus, dass die mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthalinmonosulfosäure haltbar hergestellten Diazosalze nicht leicht genug wasserlöslich sind, um den Ansprüchen der Färber zu genügen. Im weiteren Verfolg des Verfahrens wurde nunmehr gefunden, dass aber die Naphthalindisulfosäuren sind, welche den mit ihnen verbundenen Diazo- und Polyanilinderivaten neben gleichfalls grosser Beständigkeit auch zugleich reichliche Löslichkeit verschaffen und dass somit ihre Salze die Vorbedingungen zu ihrer gedehnten Anwendung bei der Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser erfüllen.

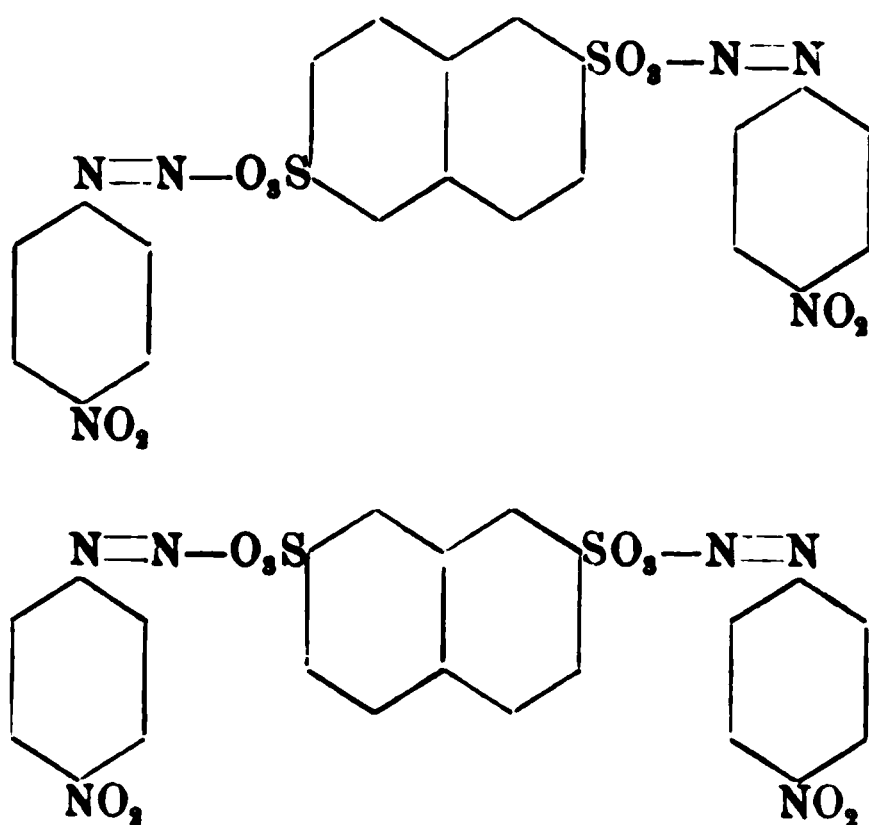
Sie werden in der Weise dargestellt, dass man zu dem feingepulverten trockenen naphthalindisulfosauren Natrium die äquivalente Menge eines Disulfats fügt, das in möglichst konzentrierter Lösung hergestellt wird, aus welcher Lösung überschüssige Säure vorher mit Kreide entfernt ist. Die Bildung des gewünschten Salzes erfolgt durch doppelte Umsetzung und ist daran zu erkennen, dass das anfangs dünnflüssige Gemisch beim Rühren nach einiger Zeit zu einem dicken Brei erstarrt. Dieser Brei wird als Ganzes bei 35—40° auf flachen offenen Gefässen oder im Vakuumschrank getrocknet und die getrocknete Masse gepulvert. Für das Verfahren kann man

<sup>1</sup> D. R.-P. 94280.

saures Natrium verwenden, wie man es durch entsprechende  
beitung von 20 kg Naphtalin, die mit 90 kg Schwefelsäuremono-  
tunden in einem emaillierten Kessel mit Rührwerk auf 160° er-  
erhält.

erfährt also z. B. so: 280 kg p-Nitranilin werden mit einer Lösung  
g Nitrit in 200 Liter Wasser angeteigt und langsam in eine  
ler nötigen Menge Schwefelsäure von 100% und 1000 kg Eis

Die erhaltene Diazolösung wird mit 80 kg Kreide abgestumpft,  
dem Filtrieren zu 350 kg naphtalindisulfosaurem Natrium zugefügt.  
h wird nach einigem Rühren sehr dickflüssig. Der erhaltene Brei  
slich bei 35—40° getrocknet und der Rückstand gepulvert. Da  
aphtalindisulfosaure Natrium aus einem Gemisch der Natriumsalze  
und  $\beta_1$ - $\beta_4$ -Disulfosäure besteht, hat man alsdann ein Gemisch  
wei Diazosalze



gen soll der Brei, welchen man erhält, wenn 226 kg o-Amidoazo-  
110 kg Schwefelsäure, 800 kg Wasser und Eis und 75 kg Nitrit  
werden, und man 180 kg naphtalindisulfosaures Natrium hinzufügt,  
er behandelt und im Vakuumschrank getrocknet werden.

diese Klasse von Diazosalzen verglimmt auf dem Platinblech ohne  
g.

### Diazotripelsalze.

anz anderer Art kann man auf folgende Weise zu festen Diazo-  
gen kommen, nämlich in Form komplizierter Doppelsalze.

rend die diazotierten Amidoazo- und Diamidoazokörper im stande  
Chlorzink krystallisierfähige Doppelsalze zu geben, sind diese bei  
hen oder substituierten Aminen z. B. beim p-Nitranilin nicht zu  
Ihre Diazokörper geben mit Zinkchlorid keine isolierbaren Ver-

Verwendung von Zinnchlorid gelingt es zwar, krystallinische Ver-  
zu gewinnen, diese sind aber nur durch einen sehr großen Über-  
Salzsäure zur Abscheidung zu bringen. Auf diesem Wege hat

übrigens schon GRIESS<sup>1</sup> die Zinnchloridverbindung des Diazobenzols dargestellt.

Auch die dem Nitranilin entsprechende Zinnverbindung läßt sich erhalten, aber ihr hoher Zinngehalt macht sie für Färberei- und Druckzwecke unbrauchbar. Es wurde nun gefunden,<sup>2</sup> daß man praktisch verwertbare sehr haltbare Doppelverbindungen in fester Form erhält, wenn man einen Teil des Zinns durch ein anderes Metall wie Zink ersetzt, und die Fällung der Doppelverbindung aus neutraler oder bloß schwach saurer Lösung vornimmt. Man kann zu diesem Zwecke die Lösung des Diazokörpers mit einem sauren Salze des einen Metalles mischen, und hierauf die berechnete Menge des zweiten Metalles in Form von Hydroxyd, Karbonat u. s. w. zusetzen. Oder man fügt Zinn und Zink als saure Salze zu, und stumpft dann den Säureüberschuß durch ein geeignetes Alkali wie Kreide oder Natriumbikarbonat ab. In dem Maße, wie sich hierbei der Säuregehalt der Lösung verringert, scheidet sich eine Doppelverbindung des Diazokörpers mit den beiden Metallen aus, welche abfiltriert, und ihrerseits durch Zusatz von Säure oder sauren Salzen wieder leichter löslich gemacht werden kann.

Die Ausführung des Verfahrens ist danach folgende: 140 g p-Nitranilin werden in möglichst konzentrierter Lösung diazotiert mit 75 g Natriumnitrat in 220 ccm Salzsäure von 22° B. und können gefällt werden: 1. mit 112 g Zinntetrachlorid von 50° B. durch Einrühren von 125 g Zinkkarbonat; 2. mit 95 g Zinksulfat durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von 70 g Natrium in saurem Natrium; 3. mit 112 ccm Zinntetrachlorid und 95 g Zinksulfat oder der äquivalenten Menge Chlorzink und Einrühren von 80 g Natriumbikarbonat; 4. mit 112 ccm Zinntetrachlorid und folgendes Einrühren von 750 g Thonerdehydrat. Denn in diesen Doppelsalzen kann die Thonerde dieselbe Rolle wie das Zink spielen, was zu erwähnen nicht unterlassen werden soll.

### Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas.

Allen nach den bisher mitgeteilten Methoden dargestellten festen Diazoverbindungen sollen Mifsstände bei ihrem technischen Verbrauch anhaften. Teils sind sie nur in Pasteform erhältlich, teils enthalten sie störende Beimengungen wie Chlorzink. Durchweg sind sie nicht klar löslich, so daß verlustbringende Filtrationen erforderlich werden. Und das alles wird durch folgendes einfache Verfahren<sup>3</sup> vermieden. Danach diazotiert man Basen in Lösung von konzentrierter Schwefelsäure mit gasförmiger salpetrigsaurem Gas und fügt nach vollendeter Diazotierung ein der angewandten Menge Schwefelsäure äquivalentes Quantum von neutralen Sulfaten, z. B. calcinirtes Glaubersalz hinzu, so daß ein festes Gemenge von schwefelsaurer Diazoverbindung mit Bisulfaten entsteht. So wird in 80 kg Schwefelsäure ein Strom salpetrige Säure so lange eingeleitet, bis 10 kg der letzteren absorbiert sind. Man trägt dann allmählich 30 kg p-Nitranilin unter Kühlung von außen zu. Zu der klaren und farblosen Lösung der Diazoverbindung fügt man hier

<sup>1</sup> B. 18. 965. — <sup>2</sup> D. R.-P. 94495. — <sup>3</sup> D. R.-P. 97983.

... und sich wohl auch darin in den Vorratskammern der  
 chen Laboratorien finden und das Arbeiten erleichtern helfen.

## Diazotieren aliphatischer Amidoverbindungen.

! die Gewinnung aromatischer Diazokörper aus den Salzen der  
 ungen, wie wir sahen, keine Schwierigkeiten mehr bereitet, hat  
 it Diazoverbindungen aliphatischer Verbindungen überhaupt nicht  
 vermocht. Führten wir doch schon Seite 500 an, daß PIRIA,  
 ie salpetrige Säure als Reagens gegenüber Amidokörpern be-  
 am Wege sogleich von der Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure)  
 teinsäure (Äpfelsäure) kam. Das Zwischenprodukt, welches ent-  
 wenn sich in dieser Beziehung aromatische und aliphatische  
 verhielten, ist also nicht greifbar, sondern er erhielt an Stelle  
 ger Körper sogleich die Oxyverbindung.

t sich im Laufe der Zeit herausgestellt, daß auch die Diazo-  
 der Amidoessigsäure  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  gelingt, wenn man das gar  
 : Wasserstoffatom des Hydroxyls in ihrer Karboxylgruppe fest-  
 an als Ausgangsmaterial für das Diazotieren nicht eine Lösung  
 i Amidoessigsäure selbst, sondern z. B. ihres salzsauren Äthylesters



den hier eines der markantesten Beispiele für unsere Ansicht  
 18), daß man Reaktionen, die an und für sich sehr wohl denkbar  
 t gewissen Körpern versagen, falls diese Materialien Hydroxyle  
 uppen u. s. w., kurz Gruppen mit leicht beweglichen Wasserstoff-  
 alten, nach Blockierung der leicht beweglichen Wasserstoffatome  
 voll. Diese Art der Wiederholung wird dann oft von Erfolg  
 . Wie viele mögen im Laufe von wohl 30 Jahren nach Auf-  
 Diazotierung aromatischer Amine salpetrige Säure unter allen  
 dungen auf Salze der Amidoessigsäure, weil ihr Hydroxyl nicht  
 , erfolglos haben wirken lassen, denn der Reiz, aliphatische  
 zu gewinnen, muß doch in dieser ganzen Zeit ein sehr großer

zotierbarkeit des Esters hat erst CURTIUS aufgefunden. Nicht  
 eibe, daß die Konstitution solcher aliphatischer Diazokörper von  
 atischen Reihe abweicht, denn sie leiten sich von den Kohlen-  
 durch Ersatz von zwei an einem Kohlenstoffatom sitzenden  
 omen durch die Gruppe  $-\text{N} \equiv \text{N}-$  ab.

ier bieten die Produkte, in welche solche Diazoverbindungen  
 werden können, mehr Interesse als diese an sich. Kam doch

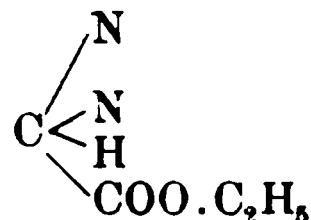
CURTIVS auf diesem Wege zum Diamin  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  und zur



Gelänge es nur ebenso leicht, aliphatische wie aromatische N darzustellen, die dann zu Amidokörpern zu reduzieren wären, so würden die Diazokörper der Fettreihe mehr in Betracht kommen, als jetzt ist. Im großen ganzen ist ja die Einwirkung von Silbernitrit auf sierte Kohlenwasserstoffe, die neben Salpetrigsäureestern diese N liefert, noch nicht viel untersucht. Für Reduktionsverfahren können wohl auch die Isonitrosoverbindungen als Ausgangsmaterial in Weitervermag man doch aber auch direkt aliphatische Amine da indem man Halogene im aliphatischen Ausgangsmaterial leicht (Cyangruppe ersetzen, und durch deren Reduktion in absolut alk Lösung mittels Natrium Amidogruppen erhalten kann. Andere Methoden nutzen als Zwischenstufe Oxime, Hydrazone oder das Phthalimidkalk auch die leichte Aufspaltbarkeit von Piperidinderivaten zu geradkettigen aldehyden (siehe bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd) kommt tracht u. s. w. Kurzum, es giebt so manches Verfahren, das dem und unbequemsten von allen, der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenwasserstoffe überlegen ist.

CURTIVS<sup>1</sup> hat also zuerst gezeigt, daß man durch Diazotieren von aliphatischer Amidosäuren zu Diazoverbindungen der Fettreihe kommen

Den Diazoessigester stellt er z. B. so dar, daß er 50 g auf dem bade von überschüssiger Salzsäure befreites Amidoessigsäureester  $\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{COO.C}_2\text{H}_5$  in einem Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt in wenig Wasser auflöst, wobei Abkühlung bis unter  $0^\circ$  eintritt, und Flüssigkeit 25 g Natriumnitrit ebenfalls in konzentrierter wässriger setzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidung von essigester ein; sobald man aber tropfenweise verdünnte Schwefelsäure fügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter allmählicher Temperaturerhöhung trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig scheinenden Lösung bilden sich gelbe Öltröpfchen, die schließlich eine ölige Schicht bilden. Es vorzuziehen, die milchige Trübung alsbald mit Äther auszuschütteln, ätherische Auszug wird abgehoben, wiederum Schwefelsäure zugegeben ausgeäthert und so fort, solange noch eine Trübung wahrgenommen kann. Aus der ätherischen Lösung wird dann der Diazoessigester



gewonnen, wobei wegen seiner explosiven Eigenschaften durchaus Vorgeboten ist.

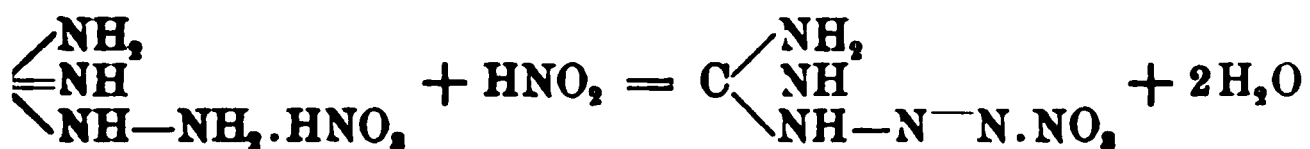
<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 38. 401.



n ihm als Methylierungsmittel im Kapitel „Estergewinnung“ beim  
lfat wieder begegnen.)

ehen, die Umsetzung ist eine ziemlich komplizierte und kann kaum  
methode von allgemeiner Anwendbarkeit angesehen werden, wie  
aupt die Darstellung der aliphatischen Diazokörper eine weit  
e als die der aromatischen ist.

iazotierbarkeit des Amidoguanidins hat THIELE<sup>2</sup> aufgefunden. Er  
n Molekül Amidoguanidinnitrat



fünffach normaler Salpetersäure, und liefs in das Gemisch fünf-  
les Natriumnitrit einlaufen, bis alles Amidoguanidin umgewandelt  
m Auftreten freier salpetriger Säure zu bemerken ist. Die Tem-  
lt man durch Kühlen mit Wasser auf ca. 40°, aber nicht höher,  
Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des  
s ist dabei nicht zu fürchten. Die Flüssigkeit läfst man entweder  
erdunsten, oder dampft sie bei 70° in der Luftleere ein. Hierauf  
ol aus dem Rückstande das Diazonitrat aus. Diazotiert man statt  
aurer in essigsaurer Lösung, so erhält man die Diazoverbindung nicht.  
leiche Verfahren wird im Patent<sup>3</sup> folgender Art beschrieben. Man  
las Amidoguanidin in Form eines seiner mineralsauren Salze mittels  
Säure, und zwar so: 1 Mol. Amidoguanidin wird fest oder in  
t so viel einer verdünnten Mineralsäure, z. B. Salpetersäure, ver-  
ein Äquivalent freier Mineralsäure in der Flüssigkeit vorhanden  
ee läfst man die Lösung von 1 Mol. Nitrit, z. B. Natriumnitrit,  
während man die Temperatur des Gemisches unter 45° hält, damit  
tzung der entstehenden Diazoverbindung eintritt. Bei Anwendung  
ersäure erhält man so durch Eindunsten und Umkrystallisieren des  
s aus heifsem Alkohol das Diazoguanidinnitrat  $\text{CH}_4\text{N}_4-\text{N}=\text{N} \cdot \text{NO}_3$

<i>Diazoäthansulfosäure</i> S. 506.	<i>Diazopyridinsulfat</i> S. 505.	<i>Nitrobenzolsulfosäure</i>
<i>Diazobenzilsulfosäure</i> S. 503.	<i>Diazothioldiäthylanilin</i> S. 504.	<i>oxonaphthalin</i> S. 51
<i>Diazobenxoesäure</i> S. 501.	<i>Diazotoluol</i> S. 505.	<i>Nitrodiazobenzolsulfat</i> S. 516.
<i>Diazobenzolchlorid</i> S. 497. 514. 506.	<i>Diazotoluolsulfosäure</i> S. 503.	<i>Nitrodiazobenzolchlorid</i> chlorhydrat S. 511
<i>Diazobenzoldisulfosäure</i> S. 502.	<i>Diazoximtsäure</i> S. 504.	<i>Oxyamidodiphenyl</i> S. 499.
<i>Diazobenzolnitrat</i> S. 501. 514.	<i>Dinitrodiazobenzol</i> S. 501.	<i>Oxydiphenyl</i> S. 499.
<i>Diazobenzolsulfat</i> S. 513.	<i>Dioxyaceton</i> S. 501.	<i>Phenyläther</i> S. 499.
<i>Diazodinitrophenol</i> S. 507.	<i>Hexabromdiazooamidobenzol</i> S. 498.	<i>Phenylendiamin</i> S. 499.
<i>Diazoessigester</i> S. 522.	<i>Naphtalindisulfosaures Nitrodiazobenzol</i> S. 518.	<i>Tetrazodiphenylnitrat</i> S. 502.
<i>Diazo Guanidinnitrat</i> S. 523.	<i>Naphtalinsulfosaures Nitrodiazobenzol</i> S. 515.	<i>Tetrazostilbenchlorid</i> S. 504.
<i>Diazomethan</i> S. 523.	<i>Naphtalinsulfosaures Tetrazoditolyl</i> S. 516.	<i>Thiophenol</i> S. 498.
<i>Diazonitroamidobenzol</i> S. 508.	<i>Naphtylendiamin</i> S. 509.	<i>Toluyldiamin</i> S. 499.
<i>Diazophenetoloxalat</i> S. 515.	<i>Nitranilin</i> S. 518.	<i>Triamidobenzol</i> S. 499.
<i>Diazophenol</i> S. 502. 513.		<i>Tribromdiazobenzol</i> S. 499.

## Estergewinnung und Ätherifizierung der Phenole

*Allgemeinverhalten der Ester.*

*Estergewinnung aus Säure und Alkohol.*

„ „ Säureanhydrid und Alkohol oder Alkoholat.

„ „ Säurechlorid und Alkohol oder Alkoholat.

„ „ mittels wasserentziehender Mittel.

*Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, ätherschöpfenden Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylsulfat.*

*Ester anorganischer Säuren.*

*Schlussbemerkungen.*

Der Name Ester ist von GMELIN<sup>1</sup> eingeführt worden. Er umfasst darunter die Klasse von Verbindungen, welche man sich als aus einer Säure und einem Alkohol unter Austritt von Wasser entstanden zu denken vermag. So liefern Ameisensäure und Methylalkohol den Ameisensäuremethylester



Sehr bedauerlich ist, daß, obgleich doch damit auf das beste festgelegt ist, was wir unter einem Ester zu verstehen haben, dennoch viele diese Verbindungen Äther nennen. Wenn man aber daran festhält, daß Äther Oxyde von Alkoholradikalen sind, so ist doch hier ein einfacher Weg gegeben, um in der Nomenklatur wenigstens auf diesem Gebiete Ordnung zu halten.

In nur verhältnismäßig wenigen Fällen genügt das einfache Erhitzen der Säure mit einem Alkohol, um den Wasseraustritt herbeizuführen und

<sup>1</sup> *Handbuch der Chemie*, Band IV, Seite 16.

zu vereinigen. Im allgemeinen muß man Mittel anwenden, die Wasseraustritt unterstützen. Als solche kommen besonders Salzsäure, Phosphoroxychlorid in Betracht.

Man erzielt man hier wie auf so vielen Gebieten des organischen Arbeitens glänzende Erfolge, wenn man die Reaktion so abändert, daß unlösliche Salze statt Wasser bilden läßt. Um nun an Stelle eines solchen zu erhalten, benutzt man statt der freien Säuren ihr Bleisalz und läßt auf dieses statt der Alkohole den entsprechenden Kohlenwasserstoff wirken, also z. B. auf Ameisensaures Silber reagieren.



Man kann statt der Silber- oder Bleisalze Kaliumsalze u. s. w. verwenden, wie wir werden sehen, daß die Wahl des Salzes durchaus nicht belanglos ist. Ebenso kann man das Halogenalkyl durch ätherische Salze und Dimethylsulfat ersetzen.

Andere Weise gelangt man dadurch zum Ziel, daß man statt der Chloride derselben verwendet, also z. B. Acetylchlorid mit Methanol umsetzt.



Die Reaktionsfähigkeit der Chloride erleichtert diese Reaktion sehr. Es entsteht also nebenbei salzsaures Gas. Noch vollkommener wird aber der Erfolg, wenn man sich ein Salz an Stelle des gasförmigen Chlorids läßt, was man erreicht, indem man statt der Alkohole deren Natriummethylat verwendet.



Man kann auch vom theoretischen Standpunkte aus den allererfolgsversprechenden Weise wird sich aber diese Reaktion, wenn man der entstehenden Salzsäure sogleich in statu nascendi Alkali bietet, mit dem sie sich verbinden kann, so daß das freie Säure, sich mit Alkali zu verbinden, zur Absicht der beiden Ester zusammenzutreten sich geradezu hinzuaddiert. Das hierfür verwendete Alkali ist, wie wir vom „Acylieren“ her wissen, das Pyridin, später nochmals zurückkommen. Im Kapitel „Acylieren“ finden wir die ganze weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens für die Ester-

die Gewinnung von Estern anorganischer Säuren werden wir in Betracht ziehen haben u. s. w., deren außerordentliche Wichtigkeit z. B. der Borsäureester von Anthrachinonderivaten erst ganz neuerdings erkannt worden ist.

Wenn wir nun zuerst als einfachsten Fall die Gewinnung von Estern aus Säuren und Alkoholen unter Wasseraustritt bei alleiniger Wärme betrachten. Daran schließt sich das Verhalten der Säurechloride und Säurechloride gegen Alkohole und die Verwendung der Form von Metallalkoholaten, als welches wohl hauptsächlich Natriumalkoholat, aber auch vielleicht Magnesiumalkoholat (siehe Seite 474)

in Betracht kommt. Bei den Säurechloriden müssen auch die Sulfonchloride wegen ihres besonderen Verhaltens besprochen werden.

Sodann gehen wir zur Darstellung von Estern aus Säure und Alk in Gegenwart wasserentziehender Mittel über. Von ihnen sind die wichtig für aliphatische Alkohole Salzsäure und Schwefelsäure, für Phenole Phosphorylchlorid. Dem Alphabet nach geordnet haben folgende wasserentziehende bzw. salzsäureentziehende Mittel für die Estergewinnung Verwendung gefunden:

Kaliumbisulfat.

Phosphengas.

Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure nebst aromatischen Säuren, schweflige Säure.

Thionylchlorid.

Pyridin.

Hieran soll sich die so wichtige Umsetzung organischsaurer Salze mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, Dimethylsulfat und ätherschwefeligen Salzen schließen und den Schluss die Darstellung von Estern aus anorganischen Säuren bilden.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß es kaum eine zweite Gelegenheit in der ganzen chemischen Litteratur geben wird, sich zu überlegen, auf wie verschiedene Art ein bestimmter Zweck, also hier das Esterifizieren erreicht werden kann. Die Herstellung des technisch so wertvollen Esters der Salicylsäure, welcher den Namen Salol erhalten hat, hat nämlich um sich von den bereits patentierten Verfahren unabhängig zu machen eine Ausarbeitung einer erstaunlichen Anzahl von Methoden zu seiner Herstellung veranlaßt, die wir im folgenden finden.

### Allgemeinverhalten der Ester.

Hinsichtlich des Allgemeinverhaltens der Ester ist zu bemerken, sie meist recht beständige destillierbare Flüssigkeiten sind. Ausnahmen hiervon sind selten. So spaltet sich der Benzoesäureisopropylester nach LINNEN bei der Destillation völlig in Benzoesäure und Propylen, und dieses Verhalten kann geradezu zur Erkennung von Isopropylalkohol dienen. ANSCHÜTZ und BENNERT<sup>2</sup> teilen mit, daß der Linksäpfelsäuredimethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuremethylester und Wasser zerfällt. Weiter beobachteten sie,<sup>3</sup> daß die Zimmtsäureester mit Phenole bei der Destillation in den zugehörigen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zerfallen. Außerdem fanden ANSCHÜTZ und SELDEN,<sup>4</sup> daß der  $\beta$ -Zimmtsäureester bei 11 mm Druck unverändert übergeht, sich aber bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zu  $\alpha$ -Bromzimmtsäureester umlagert.

Manche Ester, wie der  $\Delta^{1,5}$  Dihydroterephthalsäuredimethylester,<sup>5</sup> polymerisieren in kürzester Zeit bei Luftzutritt.

<sup>1</sup> Ann. 161. 15. — <sup>2</sup> Ann. 254. 164. — <sup>3</sup> B. 18. 1945. — <sup>4</sup> B. 20. 181

<sup>5</sup> Ann. 258. 18.

erbade sehr langsam unter 10—15 mm Druck. Zuerst geht enge Wasser über, dann der Brenztraubensäureamylester, so Rückstand bleibt, und man gewinnt 99<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der theoretischen ses günstige Ergebnis kann wohl in folgender Weise erklärt iglich schreitet die Esterbildung bis zu der durch das sich r gegebenen Grenze fort. Wird dann das Wasser abdestilliert, Säure und Alkohol unter den günstigen Bedingungen für eine gung, und weil hier das entstehende Wasser fortdauernd ent- et die vollständige Esterifikation statt. Es liesse sich denken, hren bei vielen höher als Wasser siedenden Estern mit Erfolg

Vielleicht wäre es angebracht, in den Rückflusskühler ein r einzuschalten, oder in die Flüssigkeit trockenes Natrium- en, welche das sich bildende Wasser schon beim anfäng- unter Rückfluß fortnehmen würden, was jedenfalls die Re- igen muß. Sicher verdient das Verfahren weiter verfolgt zu

luß hieran hat RÖHMER<sup>2</sup> den Furalbrenztraubensäureäthylester  $\text{CH—CO—COO—C}_2\text{H}_5$  so dargestellt, daß er äquimolekulare uralbrenztraubensäure mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 100<sup>0</sup> erhitzte, wobei wir annehmen müssen, daß der absolute ch das wasserentziehende Mittel war. Ausschütteln der mit sten Flüssigkeit mit Äther liefert den gut krystallisierbaren Ausbeute nicht angegeben ist, aber wohl bei einem Überschufs Alkohol besser sein würde.

t SALKOWSKI<sup>3</sup> gefunden, daß eine allgemeine Eigenschaft der midosäuren in Form ihrer Chlorhydrate ist, sich durch allei- mit dem Alkohol esterifizieren zu lassen. Kocht man z. B. t der p-Amidophenyllessigsäure mit dem Alkohol



sprechenden Ester verwandelt werden. Die Stellung der Amidogruppen in der kohlenstoffhaltigen Seitenkette ist hierbei ohne bemerkbaren Einfluß.

Siehe aber auch weiterhin die Gewinnung der Ester von Amiden unter Zuhilfenahme von salzsaurem Gas.

Nach ERLÉNMEYER<sup>1</sup> kommt man zum Oxalsäuredimethylester  $C_2O_4$  so, daß man bei  $100^\circ$  getrocknete Oxalsäure in kochendem Alkohol löst, und dann abkühlt, worauf der Ester auskrystallisiert. Und die Darstellung des Oxalsäurediäthylesters ist nach FRANKLAND und LANGE folgende. 3 Teile bei  $100^\circ$  entwässerte Oxalsäure werden mit 2 Teilen reinem Alkohol im Ölbad allmählich auf  $100^\circ$  erhitzt. Hierauf leitet man unter langsamer Steigerung der Temperatur auf  $125\text{—}130^\circ$  noch 2 Teile reinen Alkohol gasförmig auf den Boden der Retorte. Bei nachheriger fraktionierter Destillation geht der reine Ester von  $182\text{—}186^\circ$  über.

Auch BERTHELOT<sup>2</sup> giebt an, daß man durch Erhitzen von Stearinsäure mit Cetylalkohol den Stearinsäurecetylesther erhält, welchen er durch Umkrystallisieren als Äther reinigte.

Zweibasische Säuren können auf diesem Wege saure Ester liefern. So erhält man nach GUÉRIN<sup>3</sup> den Weinsäuremonoäthylester (Äthylweinsäure)  $CH.OH\text{—}COO.C_2H_5$

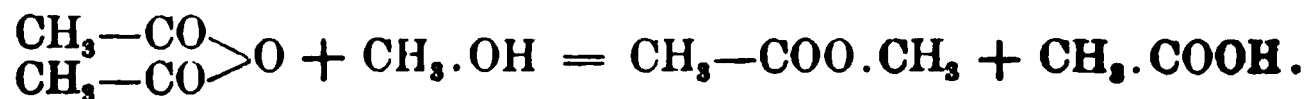
so, daß man Weinsäure in kochendem absoluten Alkohol löst, und die Lösung hernach in einer Retorte bei  $60\text{—}70^\circ$  verdunsten läßt. Hierauf giebt man Wasser zu, wodurch der saure Weinsäureäthylester allmählich auskrystallisiert.

Daß sich manche Säuren schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol beim kurzen Kochen mit ihm, teilweise verestern, haben wir bereits im Kapitel „Krystallisieren“, Seite 114, erfahren.

## Estergewinnung aus Säureanhydriden und Alkohol oder Alkoholen

Das hervorragende Interesse an dieser Art der Esterifizierung liegt darin, daß sie den bei weitem bequemsten Weg abgiebt, um von Säureanhydriden zweibasischer Säuren ausgehend, zu ihren sauren Estern (z. B. Essigsäuren) zu gelangen.

Für die Anhydride einbasischer Säuren gilt die Reaktion ebenfalls. So erhält man durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Methylalkohol z. B. Essigsäuremethylester



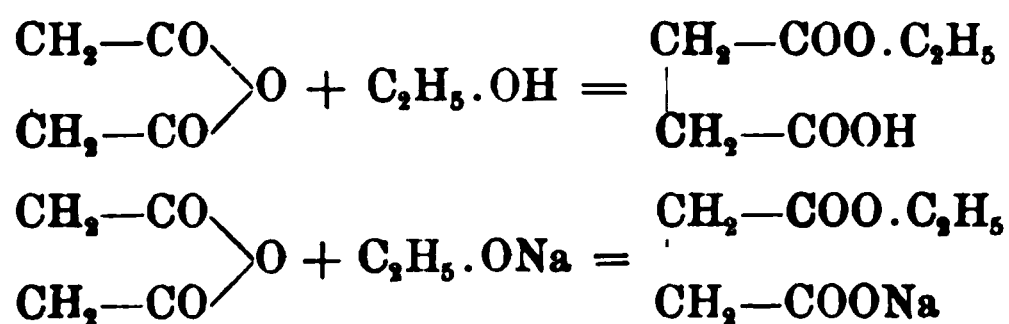
Wir haben diese Reaktion bereits ausführlich als „Acetylierung“ kennen gelernt (siehe Seite 228). Wir wissen auch von dorther schon, daß ein Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat die Acetylierung außerordentlich günstig einflusst. Damit kommen wir andererseits auch schon in das Gebiet der Veresterung (siehe dort beim Natriumacetat). Hier sei daher nur die Veresterung des Furfuralkohols auf diesem Wege angegeben. Nach WISSE

<sup>1</sup> J. B. 1874. 572. — <sup>2</sup> J. B. 1858. 419. — <sup>3</sup> Ann. 22. 252.

hält man wohl den Essigsäurefurfurylester, wenn man den Aligssäureanhydrid kocht, doch ist die Ausbeute besser, wenn man Alkohol mit 12 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem erhitzt. Bei der Empfindlichkeit dieses Alkohols gegenüber ihn verharzt, kann er durch ihr Einleiten in seine Lösung in haupt nicht gewonnen werden.

EINTZ<sup>2</sup> verfuhr so, daß er Bernsteinsäureanhydrid einige Stunden Alkohol kochte, die Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat neutralisierte, dann das Kaliumsalz des sauren Esters  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \cdot C_2H_5 \\ \text{COOK} \end{smallmatrix}$  mit. Doch wollte die Fällung nicht erstarren.

reulich klingt diese Angabe also nicht gerade, aber ihre Sinnänderung hat ein Menschenalter (34 Jahre) später zu einer tadelungsmethode für saure Ester geführt. Statt das Anhydrid der Säure durch Kochen mit dem Alkohol als solchen in den sauren emlich unbestimmte, weil zur Bildung von Nebenprodukten sehr schenstufe zwischen der Säure und dem Neutralester, überführen und Natriumalkoholat benutzt, wodurch sich sogleich das Natrium-säure bilden muß, in welchem nun das bewegliche Hydroxyl Karboxylgruppe von vornherein festgelegt ist. Sehen wir uns beiden Gleichungen zur Herstellung des sauren Bernsteinsäurethylbernsteinsäure) an:

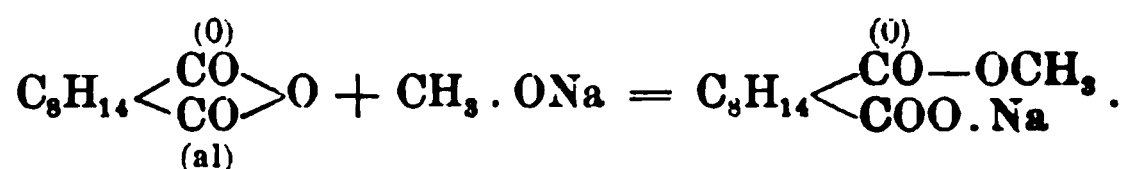


ne Methode ist von BRÜHL<sup>3</sup> angegeben worden, als er sich mit idlichen Kampfersäure beschäftigte, welche zweibasisch ist. Dazu diese zwei Reihen isomerer saurer Ester bildet. Die als Ortho-bezeichneten entstehen durch hälftige Esterifikation der Kampfer- und die Allo-Verbindungen durch hälftige Verseifung des Neutraln werden. Die Methoden für das letztere Verfahren finden wir Verseifung. Bei der auch in Betracht kommenden Esterifikation säure in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen e von neutralen oder sauren Orthoestern, und die Trennung der- die Reingewinnung der letzteren ist immerhin eine ziemlich zeit- ration. Da fand denn BRÜHL sein Verfahren, welches die direkte ng dieser Orthoester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten as besonders wichtige daran für uns ist, worauf BRÜHL sogleich is die Methode ganz allgemein zur Gewinnung saurer Ester von en anwendbar ist. Auch wird sie nach ihm voraussichtlich bei ähnlicher Konstitution wie die Kampfersäure stets zu den Estern ie führen. Wird also das Anhydrid der Kampfersäure unter ge- igungen mit Natriumalkoholat zusammengebracht, so entsteht

72. 303. — <sup>2</sup> Poggend. Ann. 108. 82 (1859). — <sup>3</sup> B. 26. 284 u. 1097.

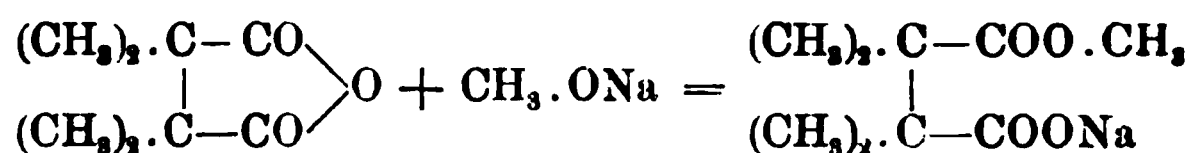


direkt das Natriumsalz des sauren Esters. Von der isomeren *Alloverin* bildet sich keine Spur, und ebensowenig entsteht Neutralester. Die Reaktion vollzieht sich somit nach der Gleichung:



Zur Darstellung des Natriumsalzes des *o*-Methylesters und *o*-Äthylesters wurden 15 g Kampfersäureanhydrid in ca. 50 ccm absolutem Methanol gelöst, und die einem Atom Natrium entsprechende Menge Metall rasch eingetragen. Es resultiert eine klare farblose Flüssigkeit, welche dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols das Natriumsalz des Esters als zerfließliche, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse zurückläßt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit Benzin ausgeschüttelt, aus dem Extrakt krystallisiert hernach der Methylester aus. Äthylalkohol liefert den nicht krystallisierenden Äthylester nach der gleichen Methode.

Auf demselben Wege stellte auch AUWERS<sup>1</sup> z. B. den sauren Ester der Tetramethylbernsteinsäure so dar, daß ein Molekül



des Anhydrids der Säure in einer methylalkoholischen Lösung eines Natrium auflöste. Die Lösung wird zur Trockne gedampft, das rückbleibende Natriumsalz des sauren Esters in Wasser gelöst und angesäuert. Es scheidet sich ein Öl ab, das bald zu Krystallen des sauren Esters erstarrt. Die Ausbeute fast quantitativ. Der auf dem gleichen Wege dargestellte Äthylester erwies sich als ein nicht erstarrendes Öl, das auch in der Kälte nicht unzersetzt flüchtig ist.

## Estergewinnung aus Säurechloriden und Alkohol oder Aikohol

Die Leichtigkeit, mit welcher Säurechloride zur Esterbildung neigen, ist uns vom Kapitel „Acylieren“ her ausführlich bekannt. Dort haben wir gesehen, mit welcher Bequemlichkeit speziell Benzoylchlorid zur Bildung von Benzoesäureestern verwendbar ist, deren großes Krystallisationsvermögen nach ausgenutzt wird. Vom Benzoylchlorid haben übrigens LIEBIG und WÖHLER<sup>2</sup> als erstem Säurechlorid konstatiert, daß es mit Alkoholen reagiert und Ester bildet.

Nach Art des Benzoylchlorids wirken nun alle möglichen Säurechloride auf Alkohole. Dasjenige, was die Methode besonders brauchbar macht, ist, daß für sie die meist recht umständliche Reindarstellung der betreffenden Säurechloride nicht nötig ist, sondern daß man an ihrer Stelle ein Gemisch der zu veresternden Säure mit Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid, oder ihres Alkalisalzes mit Phosphoroxychlorid ohne weiteres mit dem Alkohol wirken lassen kann. Erfahrungsgemäß giebt doch die I

<sup>1</sup> Ann. 292. 180. — <sup>2</sup> Ann. 3. 249.

Säurechloride gute Ausbeuten, was hier, wo diese nicht erst einer reinen Reinigung unterworfen werden, sich bis zum quantitativen Ausbeuten ergibt, und weiter verläuft auch die Einwirkung des Säurechlorids auf Alkohol recht günstig, so daß als Schlussergebnis eine sehr zuversprechende Esterausbeute zu erwarten ist.

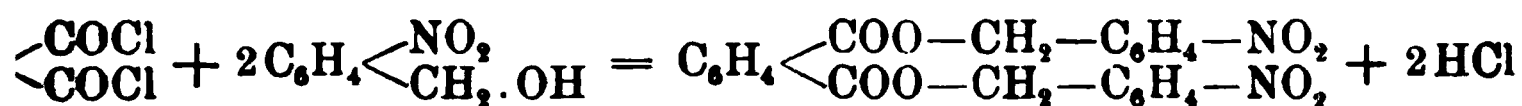
Man kann noch einen Schritt weiter und verwendet statt des Alkohols ihr Alkoholat oder Phenolat, damit die Reaktion an Stelle von Natriumchlorid als Nebenprodukt liefert, so werden die Ausbeuten noch vorzüglicher werden. Diese Methode eignet sich nämlich für die Herstellung von eigentlichen Estern ebenso gut wie für Phenolester und die Ester von Alkoholen noch komplizierterer Konstitution.

Man muß also noch, um das Auftreten freier Salzsäure zu vermeiden, den Alkohol in sein Alkoholat verwandeln. Aber diese Nebenarbeit kann man vermeiden, wenn man das Säurechlorid auf den in Pyridin gelösten Alkohol wirken läßt, wie wir Seite 224 besprochen. Diese letztere Methode ist so mit solcher Leichtigkeit anzuwenden, daß wir ihre Beschreibung unter „Herstellungsmethoden“ finden. Wenn sie infolge der Einteilung des Buchs auch dort hingehört, so ist sie, wenn Säurechloride zur Herstellung dienen sollen, sicher eine von denen, an die man zuerst denken hat.

#### a) Anwendung reiner Chloride.

REDER<sup>1</sup> erhielt durch Kochen des Chlorids der Isophtalsäure mit Benzol den Diphenylester dieser Säure.

REDER und JUGILEWITSCH<sup>2</sup> erwärmten Phtalylchlorid und p-Nitrobenzylalkohol in berechneter Menge auf dem Wasserbade, worauf starke Salzsäureentwicklung begann, und bald hernach die Masse erstarrte. Man wäscht den p-nitrobenzylester mit kalter Natronlauge und krystallisiert ihn



in Benzylalkohol oder viel Benzol um.

Man kann auch gleiche Moleküle Zimtsäurechlorid<sup>3</sup> und Guajakol bei gleicher Temperatur zusammen, und erwärmt nach 2 Stunden noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so hat sich der Zimtsäureguajakolester gebildet, den man durch Auflösen der Masse in siedendem Alkohol nach dem Erhitzen in Krystallen erhält.

Wie wir erfahren (Seite 429) bei der Besprechung der verschiedenen Reaktionsversuche mit verschiedenen halogenisierten Verbindungen, daß phtalsaures Silber Benzyljodid, aber nicht mit Benzylchlorid den Phtalsäurebenzylester bildet, so MEYER und JUGILEWITSCH konstatierten. Weit bequemer kamen sie auf dem Wege<sup>4</sup> zu ihm, daß sie in Benzylalkohol die für die Bildung von Natriumbenzylat berechnete Menge Natrium auflösten, und nachdem die Masse fest geworden war, allmählich die theoretische Menge Phtalylchlorid zufügten. Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und ihrer Vollendung erhitzten sie auf dem Wasserbade bis zum Ver-

<sup>1</sup> B. 10. 708. — <sup>2</sup> B. 30. 783. — <sup>3</sup> D. R.-P. 62176. — <sup>4</sup> B. 30. 782.

schwinden des Chloridgeruchs. Die Masse gab jetzt an Äther ein (das in der Hauptsache aus Phtalsäurebenzylester bestand.

Auf demselben Wege stellten sie den Phtalsäurecetylesther dar, sie Natrium in den im Ölbade bei  $110^{\circ}$  geschmolzenen Cetylalkohol ein. Zur Natriumverbindung brachten sie dann allmählich die nötige Menge Pchlorid. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung beendet. Man versetzt hierauf mit verdünnter Natronlauge und nimmt Äther auf, welcher den Ester krystallisiert hinterläßt. Ganz in der Art bekamen sie auch Tetrachlorphtalsäurebenzylester und Tetrachlorphtalsäurecetylesther. Selten wird man von dieser einfachen Methode abweichen, wie es EMERY<sup>1</sup> gethan, der Bernsteinsäuredimethylester durch Einwirkung von Succinylchlorid auf trockenes Natriummethylat in ätherischer Lösung gewann.

#### b) Verhalten der Sulfochloride.

Hier ist darauf hinzuweisen, daß die Sulfochloride sich etwas anders als die eigentlichen Säurechloride gegenüber Alkoholen verhalten. Es ist schon lange bekannt. SCHIAPARELLI<sup>2</sup> empfahl 1881, weil er meinte sie schwächer als die eigentlichen Chloride reagieren, ihre Einwirkung auf Phenole durch die kondensierende Kraft von Zinkstaub oder Chlorzink zu unterstützen. Doch liegen die Verhältnisse also anders und man erhält, wie KRAFFT und ROOS<sup>3</sup> fanden, die Ester der zu ihnen gehörigen Säure dann, wenn man das Sulfochlorid im mehrfachen Gewichte des betreffenden Alkohols in der Kälte auflöst, und die Mischung in einem kühlen Gefaß stehen läßt, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist. Erwünscht hat man hierbei durchaus zu vermeiden.

So verliert eine Mischung von 1 Teil Benzolsulfochlorid und 3 Methylalkohol den widrigen und penetranten Geruch des Sulfochlorids nach 4—5tägigem Stehen, und in der Lösung befindet sich dann Benzolsulfo-methylester  $C_6H_5-SO_3 \cdot CH_3$ . Gießt man nunmehr in Eiswasser, so sinkt sich der Ester als schweres Öl ab, das man mit Äther aufnimmt, bei niedriger Temperatur trocknet, und durch Destillation im luftverdünnten Raum erhält.

Dieses so interessante Verhalten der Sulfochloride kommt ihnen, wie es scheint, recht allgemein zu, so berichtet HEFFTER<sup>4</sup>, daß man auch Anthracensulfosäuremethylester,  $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$  nicht ohne Schwierigkeit durch Kochen oder Überhitzen des Chlorids mit dem Alkohol bekommen kann, wobei sich dabei die freie Säure neben einem Alkyläther bildet. Man erhält den Methylester der Anthracensulfosäure durch inniges Verreiben und langes Stehenlassen des Sulfochlorids (3 g) mit wasserfreiem Methylalkohol (1 Liter) bei niedriger Temperatur. Die klare Reaktionsflüssigkeit wird mit Eiswasser gegossen, wodurch eine gelblich-weiße, flockige Ausscheidung entsteht, die nach dem Trocknen mehrmals aus Chloroform umkrystallisiert werden kann.

Sobald man nämlich Sulfochloride mit Alkoholen in der Hitze behandelt, treten Umsetzungen anderer Art ein. So liefert Naphtalinsulfochlorid

<sup>1</sup> B. 22. 3185. — <sup>2</sup> J. B. 1881. 539. — <sup>3</sup> B. 26. 2823.

<sup>4</sup> B. 28. 2261.

1 Krystallen aus.

n ohne Reindarstellung der Chloride der Säuren zu ihren Estern  
hen wir aus den folgenden Mitteilungen, bei denen für diesen  
phoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, wel-  
das im Laboratorium beliebteste ist, Verwendung finden. Beim  
chlorid finden wir auch gleich die allgemeine Methode zur Dar-  
Phenylester mit seiner Hilfe, die nicht auf vorausgehender Chlorid-  
ht, wenn sie nicht von Salzen ausgeht (siehe Seite 363).

#### a) Phosphoroxychlorid.

roxychlorid ist sicher das zur Herstellung von Phenolestern, aber  
en und nicht von sonstigen Estern, geeignetste Mittel. Es kann  
Nebenwirkungen veranlassen, wie wir sehen werden. Dieses ist  
ofern der allgemeineren Beachtung wert, als, wenn man Säuren,  
angehend dargelegt, häufig der Fall ist, durch Mischen mit Phos-  
rid in ihr Chlorid verwandelt, und die Mischung zwecks der  
ng in den Alkohol gießt, auch hier Phosphoroxychlorid, welches  
Pentachlorid gebildet hat, vorhanden ist.

der Fettreihe und der aromatischen Reihe geben nach NENCKI  
1, sei es unter Einwirkung der Wärme allein oder bei An-  
wasserentziehenden Mitteln wie Schwefelsäure, Chlorzink, Alu-  
d unter Austritt von Wasser Ketone, also nicht Ester. So entsteht  
Erhitzen von Essigsäure mit Resorcin und Chlorzink das Resaceto-  
urch mehrstündiges Erwärmen von Salicylsäure mit Resorcin auf  
Salicylresorcin, durch Behandeln von Salicylsäure und Phenol  
rid das Keton Salicylphenol<sup>3</sup> erhalten worden.

hat nun NENCKI<sup>4</sup> gefunden, daß, wenn fette und aromatische  
Phenolen und Naphtolen, statt mit den genannten Mitteln, in  
von Phosphoroxychlorid als wasserentziehendem Mittel erhitzt

Ein genaues Studium der hierbei stattfindenden Vorgänge hat ergeben, daß bei der Reaktion 2 Mol. Säure, 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxychlorid zusammenwirken nach der Gleichung

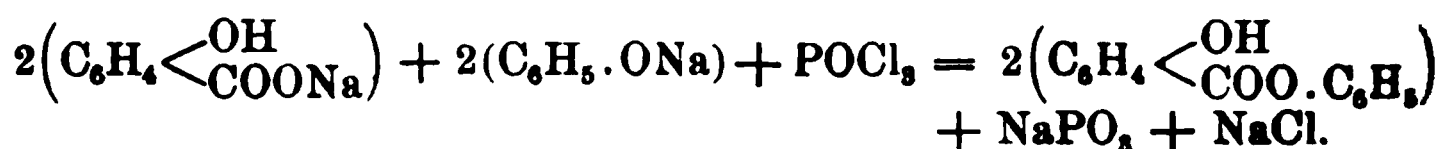
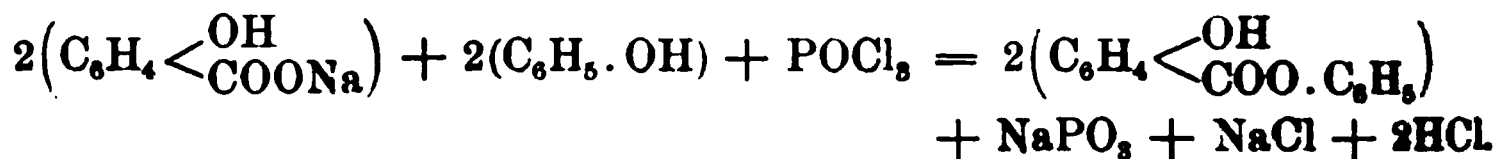


und nicht etwa 3 Mol. Säure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxychlorid, in welchem letzterem Falle gewöhnliche Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) auftreten würde nach der Gleichung



was nicht geschieht.

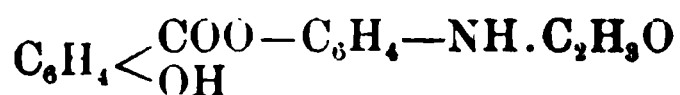
Die ganze Reaktion verläuft nun wiederum viel glatter und einfacher, wenn man dafür sorgt, daß die bei obigem Prozeß auftretende Metaphosphorsäure, welche im freien Zustande leicht zur Bildung großer Mengen Phosphorsäurephenylestern Veranlassung giebt, und die Salzsäure werden an Metalle gebunden. Diese Bedingung läßt sich hier sehr bequem durch Erfüllen, daß man statt freier Salicylsäure und freien Phenols deren Natriumverbindungen oder andere Metallsalze anwendet, wie dies folgende Gleichungen veranschaulichen:



Die Ausführung des Verfahrens ist dann die, daß man die Natriumverbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphtole mit Phosphoroxychlorid zusammenschmilzt. Die Temperatur ist im Original nicht angegeben. SEIFERT<sup>1</sup> erhitze bei seiner Saloldarstellung auf diesem Wege auf 130°.

Immer wieder werden wir daran erinnert, von welchem Vorteil bewegliche Gruppen, die von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sein könnten, zur Ausscheidung dieses Einflusses festzulegen.

Selbst acylierte Amidophenole soll man auf diese Art leicht mit Estern vereinigen können. Dazu verfährt man z. B. folgendermaßen: 1,51 kg (Phenacetin) Acetylparaamidophenol  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , 1,38 kg Salicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  (an deren Stelle man aber wohl besser salicylsäuren Natrium nähme?) und 0,77 kg Phosphoroxychlorid werden in einem mit Rührvorrichtung versehenen Kessel 1 bis 2 Stunden bzw. so lange, bis die Salzsäureentbindung beendet ist, auf 120—130° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt und das schwerlösliche Acetylamidosalol

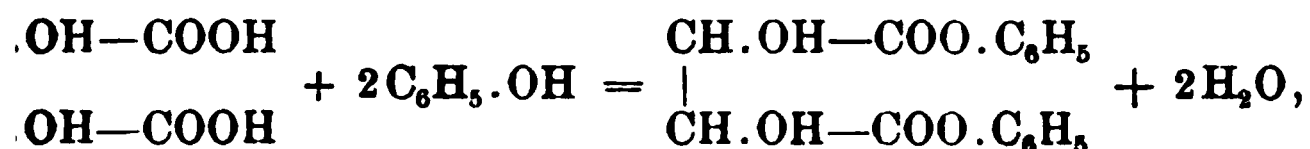


abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter eventuellem Tieftrocknen.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 31. 467. — <sup>2</sup> D. R.-P. 69289.

man es in weissen Krystallen. Zweckmäßiger ist es, die an-  
gredienzien mit einem indifferenten Lösungsmittel anzuschläm-  
men, 0—500 ccm Benzol, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt und  
abgezogen werden kann.

stellt mittels des Phosphoroxychlorids, ausgehend vom weinsauren  
Weinsäurediphenylester so dar:



längeres Erwärmen bei 110° völlig getrocknetes neutrales Kalium-  
molekularen Verhältnis mit der doppelten molekularen Menge von  
alkalisierten Phenol und etwa  $\frac{1}{3}$  der nötigen Menge Phosphorox-  
yganzen  $\frac{4}{3}$  der molekularen Menge) in einem Kolben gut mischt,  
an Bunsenventil verschlossen wird. Man erhitzt hierauf den Kolben  
auf dem Wasserbade, und giebt in Pausen von etwa einer Stunde  
Phosphoroxychlorid portionsweise zu. Nach Einbringung des letzten  
erhitzt man noch weitere fünf Stunden. Der Kolbeninhalt ist nach  
dem ein homogener Brei, wird in viel kaltes Wasser eingetragen  
umgerührt, worauf man absetzen läßt. Es scheidet sich dann  
das Öl am Boden ab, welches, sobald die überstehende Flüssigkeit  
abgezogen ist, abgezogen wird. Man giebt nun wiederum Wasser auf  
und alkalisiert mit Ammoniak und wäscht wiederholt mit Wasser. Das  
Öl scheidet sich allmählich und erstarrt schliesslich nach mehrmaligem  
Umschmelzen mit Alkohol zur Entfernung des Wassers beim Verreiben mit abso-  
luter Weinsäurediphenylesterkrystallen.

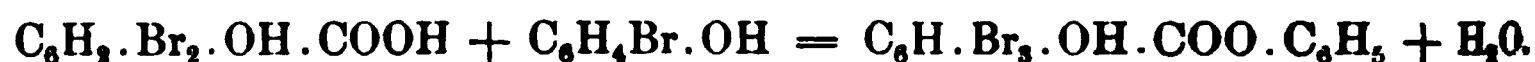
Versuche, den Körper durch Einwirkung von Natriumtartrat auf  
in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu erhalten, ergaben kein Re-  
sultat. Erhaltenes Öl konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden;  
es ist ein Beispiel für die glattere Reaktionsfähigkeit von Kaliumsalzen.  
EISS<sup>2</sup> mitteilt, kommt es vor, daß, wenn man bei der Einwirkung  
von Phosphoroxychlorids wesentlich über 100° hinausgeht, manchmal ein neuer  
Körper dem Phenolester unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser gebildet  
wird. Erhält sich z. B. der Phenolester der Benzoylamidophenylelessigsäure.  
zu ihm, wenn man Benzoylamidophenylelessigsäure mit der theo-  
retischen Menge Phenol zusammenschmilzt und allmählich Phosphoroxychlorid  
bei 100° nicht übersteigenden Temperatur zugiebt.



erhält man bei 131° schmelzende Krystalle. Man erhält den Körper aber  
nicht sein inneres Anhydrid, wenn 2 kg Benzoylamidophenylelessigsäure<sup>3</sup>  
mit Phenol zusammengeschmolzen und in die auf 90° erkaltete Flüssig-  
keit 0,7 kg Phosphoroxychlorid eingetragen werden. Dann tritt eben-  
falls eine heftige Entwicklung von Salzsäure ein, und wird nun das Ge-  
fäß innerhalb kurzer Zeit auf 140° gebracht, so hält diese  
Entwicklung fast bis zuletzt an. Die Schmelze, welche in der Hitze  
flüssig ist, wird in der Kälte fest, und jetzt den neuen Körper enthält, wird

hernach in Alkohol gelöst. Der Lösung wird sodann Wasser zugesetzt, worauf keine Abscheidung mehr erfolgt, worauf der anfangs ölige Niederschlag zu Krystallen vom Schmelzpunkt  $101^{\circ}$  und der um  $\text{H}_2\text{O}$  ärmeren Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  erstarrt.

Ist sowohl im Kern der Säure wie des Phenols, welche durch Phosphoroxychlorid verestert werden sollen, reichlich Halogen vorhanden, so kann Atomwanderung<sup>1</sup> eintreten; denn, wenn man in seiner Gegenwart Dibromsalicylsäure mit p-Bromphenol verestert, so entsteht der Phenolester der Tribromsalicylsäure, ist also das Halogen aus dem Phenol in die Säure gewandert.



Man schmilzt hierzu Dibromsalicylsäure und p-Bromphenol im Verhältnis von 1 Mol. auf 1 Mol. bei  $200^{\circ}$  zusammen, läßt die Temperatur auf  $220^{\circ}$  steigen und fügt tropfenweise  $\frac{1}{3}$  Mol. Phosphoroxychlorid hinzu. Während der Reaktion läßt man das Thermometer wieder bis auf  $200^{\circ}$  fallen und hält diese Temperatur bis zum Ende der Reaktion aufrecht. Zur Entfernung der Phosphorsäure und etwa unveränderter Dibromsalicylsäure, sowie p-Bromphenol kann das Produkt mit Sodalösung gekocht und der Rückstand, welcher jetzt Tribromsalicylsäurephenylester ist, aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die angewandte hohe Temperatur ist zum Gelingen der Reaktion durchaus nötig und wohl Mitursache der Atomwanderung.

#### b) Phosphorpentachlorid.

Wenn andere Methoden der Esterifizierung wenig angebracht scheinen, wird man sich also oft mit Nutzen der nicht weiter gereinigten Chloride der Säuren bedienen. So steht es z. B. um die Terephthalsäure, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol nur schlecht durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung verestern läßt. Dagegen liefert sie nach v. BAEYER<sup>2</sup> ihren Methylester in guter Ausbeute, wenn sie mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, und die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Methylalkohol eingetragen wird. Aus dem Holzgeist scheidet sich der Ester sehr bald infolge seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab. Auf dieselbe Weise gewinnt RUPP<sup>3</sup> den Methylester der Dichlormukonsäure. Auch dieser fiel größtenteils direkt aus dem Holzgeist aus; der Rest wurde auf Wasserzusatz erhalten.

An Stelle der freien Säuren kann man natürlich auch von geeigneten Salzen derselben ausgehen. So fand LAAR,<sup>4</sup> daß dimethylsulfanilsaures Barium selbst auf dem Wasserbade nur langsam von Phosphorpentachlorid angegriffen wird, während das Kaliumsalz schon beim Zusammenmischen in Reaktion tritt. Das mit des letzteren Hilfe erhaltene Gemisch trug er statt in Alkohol in Natriumäthylatlösung ein, weil es die Ausbeuten verbesserte. Hierauf goss er das ganze in Wasser, worauf sich der Dimethylsulfanilsäureester abschied.

Auch ist Phosphorpentachlorid zur Herstellung von Salicylsäureestern geeignet, was in Rücksicht auf die Hydroxylgruppe der Salicylsäure auffällig

<sup>1</sup> D. R.-P. 96105. — <sup>2</sup> Ann. 245. 140. — <sup>3</sup> Ann. 256. 7.

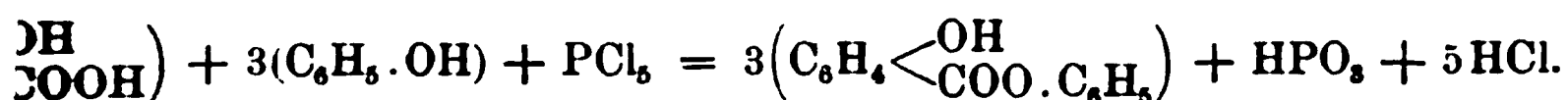
<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 20. 263. — <sup>5</sup> D. R.-P. 70519.



muß. Siehe jedoch etwas ähnliches auf Seite 369. Man giebt<sup>1</sup> einem Gemenge von 128 kg p-Chlorphenol und 138 kg Salicylsäure Temperatur von ungefähr 140° 52 kg Phosphorpentachlorid. Nach

Salzsäureentwicklung wäscht man das Reaktionsprodukt mit Sodalösung und krystallisiert darauf aus Alkohol um. Man erhält Salicylsäure-p-Chlorphenylester  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \cdot C_6H_4Cl \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . Die Reaktion gelingt auch mit o- und m-Chlorphenol, Jodphenol Dijodphenol u. s. w.

Nach NENCKI kann man zur Gewinnung von Phenylestern an Stelle Phosphorylchlorids Phosphorpentachlorid verwenden, indem man z. B. Salicylsäure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammenmilcht. Hier wirkt das Phosphorpentachlorid also ebenfalls nicht auf die Hydroxylgruppe der Salicylsäure ein, sondern es bildet sich ein Chlorid, welches dann auf das Phenol einwirkt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Man kann hier auch hier, wie bei der Verwendung von Phosphor, nach NENCKIS Methode, besser von den Natriumverbindungen der Salicylsäure und Phenole ausgehen.

#### c) Phosphortrichlorid.

Die Veresterung der Ölsäure und Stearinsäure mit Kreosot, Guajakol und Rosin gestaltet sich bei Verwendung von Phosphortrichlorid folgendermaßen: 35 Teile Kreosot (Apothekerware) werden mit 170 Teilen Ölsäure und der Mischung 40 Teile Phosphortrichlorid zugesetzt, worauf die Mischung allmählich im Ölbad auf 135° zu erwärmen ist. Auf dieser Temperatur wird es so lange gehalten, bis die Salzsäureentwicklung zu Ende ist. Das Reaktionsprodukt wird sodann durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und Nebenprodukten befreit und stellt hierauf ein gelbes Öl dar. Man kann nach dem gleichen Verfahren die Ester anderer Säuren, welche aus Fettstoffen isolierbar sind, gewinnen<sup>2</sup> und so zu kaprinsäurem Kreosol, cerotinsäurem Kreosol, sebacinsäurem Kreosot u. s. w. gelangen.

### Estergewinnung mittels wasserentziehender Mittel.

Wir gehen nun zu den Esterifizierungsmethoden über, bei denen die oben genannten wasserentziehenden oder in ähnlichem Sinne wirkenden Mittel zur Anwendung gelangen.

#### a) Kaliumbisulfat.

Kaliumbisulfat wird man nach Art der freien Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel für Ätherbildung nur in besonderen Fällen benutzen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 38973. — <sup>2</sup> D. R.-P. 70483. — <sup>3</sup> D. R.-P. 71446.

Dafs es brauchbar ist, beweist folgende Mitteilung. Man<sup>1</sup> erhält, wenn 9 Teile Phenol, 3 Teile Methylalkohol, 14 Teile Kaliumbisulfat einige 8 im Einschlußrohr auf 150—160° erhitzt, aus dem Phenol Anisol (1 methyläther).

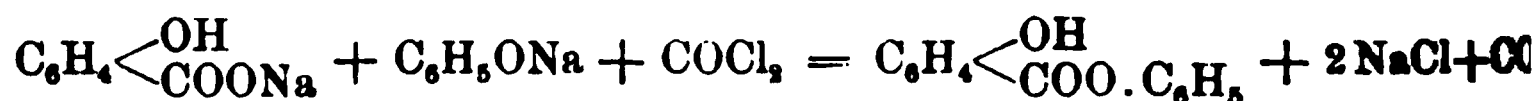


Aber sicher kann man diesen Körper z. B. viel bequemer aus Phenol und Dimethylsulfat oder Jodmethyl erhalten.

### b) Phosgengas.

Auffällig ist, dafs Phosgengas<sup>2</sup>  $\text{COCl}_2$  geeignet ist, auf ein G aus dem Natriumsalz einer Säure und dem Natriumsalz eines Phenols (leicht auch gewöhnlichem Alkoholat) so einzuwirken, dafs sich ein Ester bildet. Das Verfahren mag in Ausnahmefällen seinen Werth haben, wenn es allgemein wird man für die Gewinnung der Phenolester das Phosgenoxychlorid (siehe bei diesem) vorziehen.

Mischt man also 58 kg Phenolnatrium mit 80 kg salicylsaurem Natrium in gepulvertem Zustande in einem mit Rührwerk und Rückflußrohr versehenen eisernen Kessel innigst, und setzt sie hier der Einwirkung von Phosgen aus, so vollzieht sich unter erheblicher Erhitzung eine lebhafte Reaktion, welche nach dem Erkalten des Gefäßes durch mäßiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Der nach der Gleichung



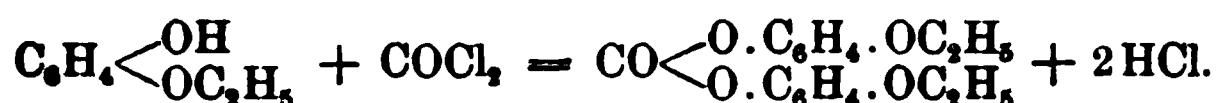
entstandene Salicylsäurephenylester (Salol) wird am besten durch Wasser übergetrieben.

Wir kommen nun zu der, wenn der Ausdruck erlaubt ist, sehr würdigen Fortsetzung, die diese Reaktion finden kann. Mittels Phosgengas kann man also zum Salicylsäurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{COO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$  kommen. Aber Phosgen selbst kann noch ganz anders, nämlich so auf Hydroxylgruppen wirken, unter Bildung von Salzsäure neutrale Kohlensäureester entstehen, indem Phosgen nicht im Sinne der voranstehenden Gleichung eingreift, sondern als solches an der Reaktion beteiligt. (Es ist wohl anzunehmen, dafs diese zweite Reaktion neben der ersten im Verfahren des obigen Patentes benutzt wird und so die Darstellung von Salol auf diesem Wege zu einer weniger mühsamen macht.) Die Ausnutzung dieser zweiten Reaktion braucht man nun nicht gerade mit dem Salol als Ausgangsmaterial durchgeführt zu sehen, sondern man soll einem anderen Patente<sup>3</sup> zufolge den Kohlensäureestern Brenzkatechins, als eines Bioxybenzols, sowie seiner Monoalkyläther Äthyl-, Propyl-, Isopropyläther) erhalten, wenn man diese Phenole oder Phenoläther als solche oder in Form ihrer Salze mit Phosgen, event. in einem Druckgefäß und bei Gegenwart eines als Lösungsmittel dienenden

<sup>1</sup> D. R.-P. 23775. — <sup>2</sup> D. R.-P. 39184.

<sup>3</sup> D. R.-P. 72806.

wie Benzol behandelt, wobei sich die Reaktion nach folgender Gleichung abspielt:



Phenylsäureester sind im Wasser unlöslich und können aus Äther umkrystallisiert werden.

### c) Salpetersäure.

NEUBERG<sup>1</sup> führt als Beweis der leichten Esterifizierbarkeit der Glutarsäure  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  an, daß sie augenblicklich schon durch Erhitzen in alkoholischer Glutarsäurelösung mit einigen Tropfen Salpetersäure geht. Es sei darauf hingewiesen, daß die Lagerung ihrer Lösungen an die in der Phenylglutarsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$  erinnert (EYERSche Veresterungsgesetz bei der Salzsäure Seite 540), da ja die Carboxyle an je einer Methylengruppe sitzen, die ihrerseits mit dem benachbarten Atomkomplex verbunden ist.

### d) Salzsäure.

Die leichte Anwendbarkeit der Salzsäure in Gasform läßt ihre Bedeutung in den Laboratorien am häufigsten verwertete Veresterungsmethode verständlich erscheinen. In den meisten Fällen führt sie auch

zu den Zwecken des Ersatzes des Hydroxylwasserstoffs des Phenols. Alkylrest ist sie nicht verwendbar, es ist das ja aber auch nicht die Veresterung im eigentlichen Sinne, wenn auch noch viele sie als Äther des Phenols sind auf diesem Wege nicht gewinnbar, selbst

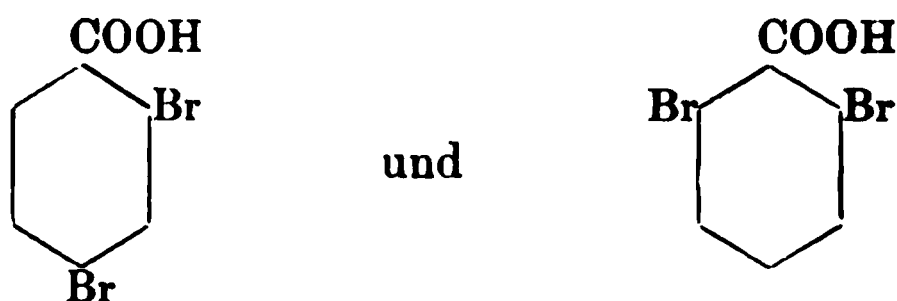
z. B. das Trinitrophenol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , welche doch in ihrer Acidität den Mineralsäuren nähert, bleibt mit Alkohol übergossen beim Erhitzen salzsaurem Gas auch in der Siedehitze ganz unverändert.

Es ist hervorzuheben, daß das nur für das Phenol selbst, welches eine Ausnahmestellung einnimmt, aber nicht für Naphtol u. s. w. gilt. Letzteren Körper kann man, wenn auch schlecht, mit Salzsäure verestern, aber hier besser Schwefelsäure an, wie wir bei dieser Gelegenheit. Die weit bessere Ausbeute, welche gerade sie liefert, ist wohl zurückzuführen, daß beim Kochen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten Gefäß eine höhere Temperatur im zu esterifizierenden Gemisch, als in die alkoholische Lösung salzsaures Gas leitet oder geleitet wird. So mag denn ganz abgesehen von Naphtolen u. s. w. die bei schwer esterifizierbaren Säuren aus dem angegebenen Grunde der Vorzug vor der Salzsäure verdienen, was von vornherein zu beachten ist. Die Ausnutzung der bei diesen Verfahren sich ergebenden Gelegenheit, die organischen Säuren in statu nascendi

auf den Alkohol wirken zu lassen, indem man den Alkohol statt der Säure auf eines ihrer Salze gießt, pflegt die Ausbeuten sehr zu variieren. Beider Veresterung von Säuren mittels des salzsauren Gases ist die letztere weniger im Gebrauch, als sie verdient. Bei der Veresterung mit Salzsäure ist sie mehr in Übung, wie wir finden werden.

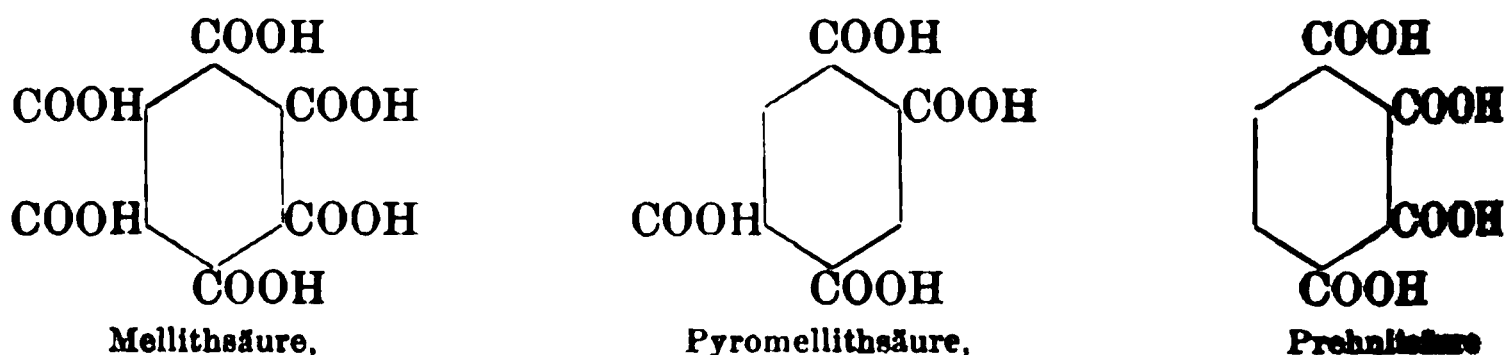
Weiter haben wir zur Ausschließung unnützer Versuche von vornherein darauf hinzuweisen, daß manche Karboxylgruppen in ganz gesetzmäßiger Weise durch ihre Nachbargruppen an ihrer Veresterungsfähigkeit auf dem Wege gehindert werden. (Will man sie dennoch verestern, so wird man ihr Silbersalz mit Jodalkyl behandeln, also zu verestern sind sie trotzdem.) Dieses merkwürdige Gesetz ist von V. MEYER<sup>1</sup> aufgefunden worden. Er besagt, daß, wenn die zwei Orthostellungen neben der Karboxylgruppe in einer substituierten Benzoesäure durch Radikale, wie Br, NO<sub>2</sub>, COOH u. s. w. besetzt sind, die Säure durch Alkohol und Salzsäure esterifizierbar ist.

Von den beiden isomeren Dibrombenzoesäuren:



gibt die erstere über 90 % Ester, die zweite gar keinen Ester.

Die drei Säuren der Mellithsäuregruppe:



zeigen folgendes, von V. MEYER vorhergesehene Verhalten:

Mellithsäure gibt gar keinen Ester, Pyromellithsäure gibt glatt einen neutralen Tetramethylester, die isomere Prenithsäure gibt nur einen fachsäuren Dimethylester.

Vergleicht man weiter die Formel der Benzoesäure mit derjenigen der nicht esterifizierbaren Homologen, von denen nur das in Betracht kommt, so ergibt sich:

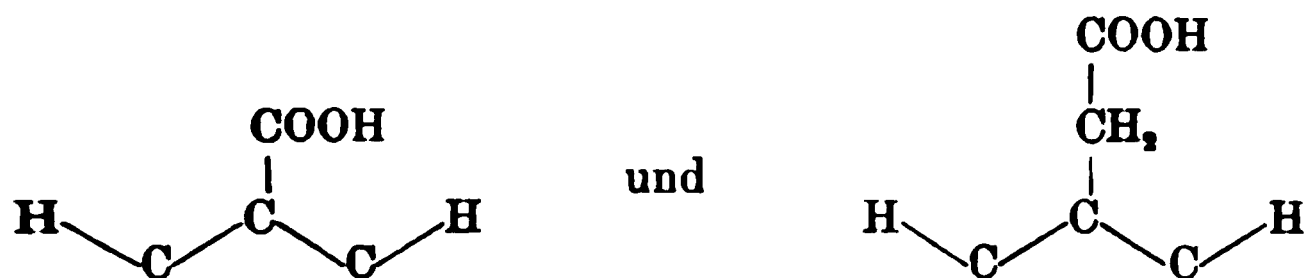


so ergibt sich, daß der Unterschied in ihrem Verhalten bei der Esterifizierung kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller sein kann. Beide Säuren unterscheiden sich dadurch, daß im ersten Falle Wasserstoff — d. i. das leichteste aller bekannten Radikale — mit den beiden, dem Karboxyl benachbart

<sup>1</sup> B. 27. 1586.

Atomen in Verbindung steht, im anderen Falle aber ein viel  
Radikal R.

leicht man auch die Formeln der Benzoesäure und Phenyllessigsäure:



man zu, daß auch der Wasserstoff einen, wenn auch infolge seines  
Atomgewichts nur geringen, hemmenden Einfluß auf die Esterifizierung  
mufs, so erkennt man, daß die Phenyllessigsäure bei weitem leichter  
rbar sein muß als die Benzoesäure. Das ist nun wirklich der Fall,  
eitet man sich eine Lösung von Phenyllessigsäure in Methylalkohol,  
3% Salzsäure enthält, so ist schon nach 5 Minuten langem Stehen  
a. 50% Ester<sup>1</sup> gebildet.

ie Beobachtung hat V. MEYER geradezu zur Trennung isomerer Säuren,  
ne diesem Gesetz zufolge veresterte, während die andere es nicht  
nutzt, denn die letztere geht ja dann nach dem Verestern in Alkali  
Auch ECKSTAND<sup>2</sup> erwähnt, daß die  $\beta$ -Dinitronaphtoesäure in alko-  
Lösung durch Einleiten von Salzsäure verestert, während die  
tronaphtoesäure so nicht verestert wird. Er konnte die beiden daher  
sem Verfahren trennen, indem er die Lösung nach dem Esterifizieren  
fte und den Rückstand mit Soda extrahierte.

zum Jahre 1895 hat man für nötig gehalten, die alkoholische  
der Säuren völlig mit salzsaurem Gas zu sättigen. In diesem Jahre  
E. FISCHER, daß in den meisten Fällen ein Alkohol mit  
lzsäure bereits genügt (siehe Seite 546).

e Darstellung trockenen salzsauren Gases haben wir ausführlich  
7 erörtert. Man nehme zum Auflösen der Säure, wenn man in alter  
eiten will, nicht unnütz viel absoluten Alkohol, weil bei der enormen  
eit des Gases in Alkohol das Absättigen der Lösung sonst über-  
weise gar sehr viel Zeit erfordert.

utt von den freien Säuren kann man also ganz allgemein von den  
der betreffenden Säuren ausgehen, diese im wasserfreien Alkohol sus-  
n und nunmehr die Salzsäure einleiten.<sup>3</sup>

fast alle Ester, abgesehen von Amidoestern, in Wasser so gut wie  
sind, gewinnt man sie, nachdem die Flüssigkeit mit salzsaurem Gas  
ist und wohl auch längere Zeit damit gestanden hat, durch Eingießen  
Wasser, worauf sie sich als Öle abscheiden. Falls sie ein wenig lös-  
l, muß das Wasser mit Äther ausgeschüttelt werden. Zugabe von  
arbonat zum Wasser erleichtert das Ausschütteln meist bedeutend,  
Ester in einer starken Pottaschelösung noch weit weniger löslich zu  
gen.

s den Ölen erhält man den größten Teil von ihnen durch fraktionierte  
ion im reinen Zustande, indem sie, wenn sie nicht von Ausgangs-

28. 3198. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 38. 267. — <sup>3</sup> Ann. 52. 283.

materialien mit allzu komplizierter Strukturformel herkommen, meist bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt flüchtig sind.

Ist das Ausgangsmaterial eine feste Säure gewesen, so muß man durch Eingießen in Wasser erhaltene Öl mit alkalischem Wasser waschen, um den nicht veresterten Teil derselben — die Veresterung nach der Methode verläuft durchaus nicht quantitativ — zu entfernen. Läßt man das Öl darin, so scheidet er sich nämlich während der Destillation in festem Zustand aus und veranlaßt meist das Springen der Kolben.

Weiter kann man vor dem Eingießen in Wasser erst auf dem Wasserbade den größten Teil der Salzsäure und des Alkohols entfernen. Man kann man die Säure mit Bariumkarbonat z. B. abstumpfen.

ZÖLFFEL<sup>1</sup> leitete z. B. in einer Lösung von 5 g Gallussäure in 25 g absoluten Alkohol Salzsäure bis zur Sättigung, dampfte die Lösung auf dem Wasserbade ab, und brachte nach Zugabe von Bariumkarbonat auf dem Wasserbade zur Trockne. Der zerriebene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert, und sein aus Wasser umkrystallisierter Rückstand ergab sich als der gesuchte Ester von der Formel  $C_6H_2(OH)_3.COO.C_2H_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ , dessen an und für sich sehr auffällige Löslichkeit in Wasser und der Krystallwassergehalt wohl dem überwiegenden Einfluß der drei Hydroxylgruppen zuzuschreiben sind. Man sehe aber weiterhin die weit besseren Ergebnisse eines patentierten Verfahrens zur Darstellung dieser Verbindung, wenn dem Schwefelsäure zur Anwendung kommt.

ANSCHÜTZ und PICTET<sup>2</sup> machen darauf aufmerksam, daß manche Ester beim Eingießen in Wasser bereits partiell verseift werden, so Weinsäureester und Traubensäureester, wodurch es unmöglich ist, sie auf diese Art einfach und neutral zu gewinnen. Man kommt aber zu denselben (abgesehen von anderen Arten der Darstellung, wie mit Hilfe der Silbersalze, siehe weiter unten) durch fraktionierte Destillation der mit Salzsäure gesättigten Lösungen, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausgeführt wird. Die Bildung des Ester beruht doch auf einer Wasserentziehung durch das salzsaure Gas, durch die Reaktion selbst sich bildende Menge an diesem, welche im Gas gelöst bleibt, muß daher auf deren Verlauf störend wirken, und es entspricht ganz dieser Anschauung, daß, wenn man auch bei diesem Verfahren so weit wie möglich entfernt, die Ausbeute an Ester sich wirklich beträchtlich steigert, wie ebenfalls ANSCHÜTZ und PICTET<sup>3</sup> gezeigt haben.

Sie übergossen gepulverte Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Alkohol (Methyl-Äthyl-Propylalkohol), leiteten bis zur völligen Sättigung unter Kühlung Salzsäure ein, ließen mindestens 24 Stunden stehen, saugten durch die etwas ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom durch und befreiten alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck völlig von Alkohol und wässriger Salzsäure. Von der erwähnten Voraussetzung ausgehend setzten sie abermals das gleiche Quantum Alkohol zu und leiteten noch Salzsäure ein, worauf sie schließlich den Ester durch fraktionierte Destillation im stark luftverdünnten Raum reinigten. Die Ausbeute betrug bis 70% der theoretisch sich berechnenden Menge.

<sup>1</sup> A. 1891. 129. — <sup>2</sup> B. 13. 1175. — <sup>3</sup> B. 13. 1176.

gen der Behauptung von anderer Seite, daß der Ester der Oxy-  
so nicht zu erhalten sei, zeigten sie, daß er auf diese Art sehr  
nbar ist und eine unzersetzt unter etwa 11 mm Druck bei 150°  
üssigkeit<sup>2</sup> darstellt.

kommen nur zur Veresterung von Amidosäuren. Schon Seite 527  
daß sich die Chlorhydrate mancher Amidosäuren durch einfaches  
t Alkohol verestern lassen, doch wird dieses nur Ausnahme sein.  
zeigte bereits, daß sich die Ester der Amidoessigsäure  $\text{CH}_2\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ,  
n früher durch Einwirkung von Jodalkyl erhalten, aber nur in  
r Salze isoliert hatte, viel leichter durch Alkohol und Salzsäure  
ssen. Der hierbei in Form seines Hydrochlorats entstehende Ester  
·HCl  
·CH<sub>3</sub> wurde von ihm mit der berechneten Menge von Silberoxyd  
und als unzersetzt destillierende stark basische Flüssigkeit erhalten.  
weitere Anzahl von Estern von Amidosäuren sind von ihm und  
ach dieser Methode dargestellt, aber meist nicht erst aus ihrem  
rat isoliert worden.

ler großen Bedeutung, welche gerade die Amidosäuren, da sie als  
produkte von Eiweißstoffen auftreten, besitzen, hielt EMIL FISCHER<sup>4</sup>  
ite Untersuchung ihrer Ester für wünschenswert, um bessere Methoden  
einigung und Trennung der Amidosäuren sowie für die Bereitung  
vate zu gewinnen. Der erste Schritt auf diesem Wege gelang ihm  
e wesentliche Vereinfachung in der Darstellung der freien Ester.  
ihren von CURTIUS, die Hydrochlorate durch die genau äquivalente  
lberoxyd zu zerlegen, ist nicht allein kostspielig, sondern hat den  
eren Nachteil, daß man die Salze isolieren muß, um die Menge des  
htig zu wählen. Diese Bedingung ist aber in allen Fällen, wo es  
komplizierte Gemische handelt, gar nicht zu erfüllen. Sehr viel ein-  
reicht man dasselbe Ziel durch Alkali in konzentrierter wässriger

Durch gute Abkühlung läßt sich die Verseifung der Ester auch  
m Wege an Stelle der Verwendung von Silberoxyd vermeiden, und  
hinterher noch trockenes Kaliumkarbonat zu, so lassen sich auch  
leicht löslichen Produkte so vollständig ausäthern, daß die Aus-  
st eben so gut sind, wie bei der Anwendung von Silberoxyd. Er  
iner ersten Arbeit bereits die Darstellung der neutralen Äthylester  
okolls, Sarkosins, Alanins, der α-Amidobuttersäure, des l- und r-Leu-  
r racemischen α-Amidonormalkapronsäure, des Phenylalanins, des  
der d-Asparaginsäure und der d-Glutaminsäure beschrieben.

bislang untersuchten Ester der Monoamidosäuren sind, mit Ausnahme  
n krystallisierten Tyrosinderivats, alkalisch reagierende Flüssigkeiten,  
imlich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und deren  
it in Wasser mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Auffallend  
lich in reinem Wasser sind die Derivate der Asparagin- und Glutamin-  
auch im Siedepunkt bestehen, selbst bei stark vermindertem Druck,  
iche Differenzen, daß Gemenge durch fraktionierte Destillation zer-



legt werden können. Besonders eignen sich diese Ester auch zur Isolierung der Amidosäuren aus komplizierten Gemischen, und er zweifelt nicht, daß man sie in Zukunft bei Studien über die hydrolytische Spaltung von Proteinstoffen zur Erkennung und Reinigung von Amidosäuren benutzen kann, denn letztere können sehr leicht aus den Estern durch Kochen mit Wasser bzw. Barythydrat regeneriert werden und außerdem lassen sich die Ester selbst durch den Siedepunkt, die verschiedene Löslichkeit in Wasser und durch den Schmelzpunkt der meist schön krystallisierenden Pikrate abtrennen.

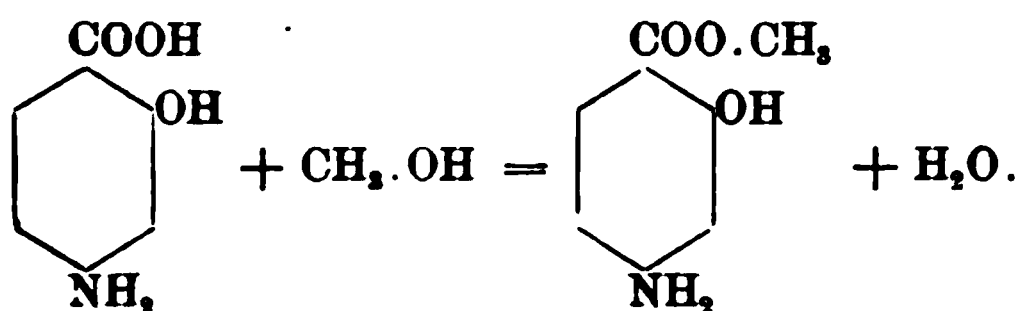
In den Estern ist die Amidogruppe ebenso reaktionsfähig wie in den gewöhnlichen Aminen, und da die Ester außerdem zum Unterschied von den freien Säuren in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich sind, so erscheinen sie für die Bereitung von zahlreichen Derivaten besonders geeignet.

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Amidobuttersäureäthylester wurden 10 g racemischer  $\alpha$ -Amidobuttersäure fein zerrieben, in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und gasförmige Salzsäure ohne Abkühlung eingeleitet. Nachdem die Säure im Laufe von etwa 15 Minuten in Lösung gegangen, wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung in einer Eismischung gekühlt. Dabei fiel das Hydrochlorat des Esters  $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2\cdot\text{HCl})\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  als dicker Brei von feinen Nadeln aus, welche abgesaugt mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 12 g oder 74% der Theorie. Aus der Mutterlauge kann noch durch Abdampfen unter stark vermindertem Druck eine weitere Menge gewonnen werden. Das Salz löst sich in der gleichen Quantität Wasser beim Gelformwerden. Beim Erwärmen auf, fällt aber beim Abkühlen wieder in farblosen feinen Nadeln aus, ebenso krystallisiert es aus heißem Alkohol. Zur Abscheidung des freien Esters wurde ähnlich wie beim Glykokoll verfahren. Dort wurden 50 g Esterchlorhydrat mit 25 ccm Wasser übergossen, wobei nur partielle Lösung erfolgt, dann mit etwa 100 ccm Äther überschichtet und unter zeitiger starker Kühlung mit 40 ccm Natronlauge von 33% NaOH-Gehalt versetzt. Zum Schluß fügt man noch so viel trockenes gekörntes Kaliumkarbonat zu, daß die wässrige Schicht in einen dicken Brei verwandelt wird. Nach kräftigem Umschütteln wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand noch zwei- bis dreimal mit weniger Äther durchgeschüttelt und die vereinigte ätherische Lösung nach dem Filtrieren zuerst etwa 10 Minuten mit trockenem Kaliumkarbonat und dann mit etwas Calcium- oder Bariumoxyd mehrere Stunden geschüttelt. Das scharfe Trocknen ist notwendig, wenn man den Ester  $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  wasserfrei erhalten will. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Bei 11 mm Kochdruck siedet er selbst konstant bei 43—44°, und es blieb nur ein sehr geringer Rückstand. Die Ausbeute betrug 52% des angewandten Hydrochlorats oder 70% der Theorie. Der Verlust ist zum Teil durch die Verflüchtigung des Esters während des Abdestillierens des Äthers bedingt. Das charakteristische Pikrat des Esters krystallisiert aus warmem Wasser in quadratischen Prismen.

Der Amidobuttersäureester siedet bei 11 mm Druck bei 61,5°. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber schon durch wenig Kaliumkarbonat ausgesalzen, und liefert ein gut krystallisierendes Pikrat.

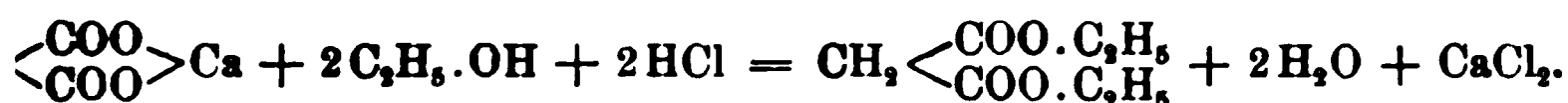
die Veresterung auch bei den sekundären Amidosäuren leicht erreicht das Verhalten des Sarkosins, also der Methylamidoessigsäure. Wendet man 5 g gepulvertes Sarkosin in 25 ccm Alkohol und leitet, kühlen, einen starken Strom von Salzsäure bis zur Sättigung ein, so mählich Lösung statt. Zum Schluss wird noch 1—2 Stunden am kühler gekocht, dann die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Alkali und Kaliumkarbonat bei Temperatur auf freien Ester verarbeitet. Derselbe kochte unter Druck bei 43°, und die Ausbeute an reinem Sarkosinäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)O.C}_2\text{H}_5$  betrug 52% der Theorie.

aromatische Amidosäuren, die als beliebiges Salz zur Anwendung können, wollen wir die Methode von EINHORN<sup>1</sup> zur Gewinnung des 1.2.4-Oxyamidobenzoessäure anführen, der 1 Teil des Sulfats amidosäure mit der dreifachen Menge Methylalkohol übergießt und e einleitet. Das Sulfat geht allmählich in Lösung, und bei fort-n Einleiten und Erwärmen scheidet sich hernach das Chlorhydrat des Esters ab.



em Filtrieren wird mit Natriumkarbonat zerlegt, und der Methylester wasser umkrystallisiert.

ir die Benutzung eines Salzes an Stelle der freien Säure bei der Verg mit Salzsäure seien folgende Mitteilungen CONRADs<sup>2</sup> angeführt. Er s 150 g malonsaures Calcium mit 400 g absolutem Alkohol und leitete res Gas bis zur Sättigung ein.



längerem Stehen wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, chmals salzsaures Gas eingeleitet. Hierbei mag die wasseranziehende les Chlorcalciums auch noch von günstiger Wirkung gewesen sein. Da im Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser der Ester nur absetzte, wurde der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade ver- der Rückstand mit Natriumkarbonat neutralisiert, und nun erst durch usatz der Ester abgeschieden. Seine Darstellung aus dem Calcium- ttels Schwefelsäure finden wir weiterhin.

ich HLASIWETZ und HABERMANN<sup>3</sup> kamen so zum Glukonsäureester, das Calciumsalz der Säure mit absolutem Alkohol anrührten, salz- Gas einleiteten, und die Mischung entsprechend weiter behandelten.

<sup>1</sup> R.-P. 97333. — <sup>2</sup> Ann. 204. 126. — <sup>3</sup> Ann. 155. 127.

Ebenso erhielt TIEMANN<sup>1</sup> den Norisozuckersäurediäthylester durch Wirkung gasförmiger Salzsäure auf in 7—8 Teile absolutem Alkohol suspendiertes norisozuckersaures Calcium. Er isolierte den Ester schliesslich durch Ausschütteln mit Chloroform.

Wir gehen nun zu den so wichtigen Untersuchungen EMIL FISCHER und SPEIERS<sup>2</sup> über Veresterung über, bei denen Methyl- und Äthylalkohol als Mineralsäuren Salzsäure und Schwefelsäure in Betracht gezogen wurden. Als Ausbeute wurden immer die in reinem Zustande isolierten Ester betrachtet. Dabei wurde auch die Möglichkeit nicht außer acht gelassen, in ihnen bei Benutzung von Salzsäure chlorhaltige Produkte enthalten können. Sie sind einige Jahre älter als die Mitteilungen FISCHERs über Veresterung der Amidosäuren.

Bei ihrer Prüfung dieser Art von Veresterung unter verschiedenen Bedingungen kamen die genannten Forscher damals schliesslich zu dem Resultat, dass keine der folgenden Methoden für alle Fälle zu empfehlen ist. Es wird vielmehr gut thun, für jede einzelne Säure die günstigsten Bedingungen besonders zu ermitteln. Wo aber die Anwendung der von ihnen empfohlenen verdünnten alkoholischen Mineralsäure gute Ausbeuten liefert, bietet ihre Benutzung den Vorteil, dass der überschüssige Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann, und dass die Entfernung der Mineralsäure keine Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere ist sie dort zu empfehlen, wo konzentrierte Mineralsäuren die Produkte zerstören können. An dieser Stelle werden wir sogleich die von ANSCHÜTZ reihen, welche sie auf die glücklichste ergänzen, indem sie jetzt die Darstellung solcher sauren Ester leicht ermöglichen, bei denen die Anhydride der betreffenden Säuren sich doch sonst hierzu so trefflich eignen (siehe Seite 529), nicht zu empfehlen sind.

Bei Anwendung von 1 Teil Benzoesäure und 4 Teilen absolutem Alkohol wurden beim Sättigen mit salzsaurem Gas 73 % der Theorie an Ester erhalten. Wird 1 kg Benzoesäure mit 1 Liter 96 prozentigem Alkohol und 400 g konzentrierter Schwefelsäure, was, wie wir sehen werden, überreichlich ist unter Umschütteln 10—12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so beträgt die Ausbeute nach ERDMANN auf 75 %. FISCHER kocht nun 50 g Benzoesäure mit 100 g absolutem Alkohol, welcher 3 % gasförmige Salzsäure hielt, 2 Stunden am Rückflusskühler. Dieses ist sein so empfohlenes Verfahren für die Esterdarstellung, wenn Salzsäure Anwendung kommen soll. Dann wurde der grösste Teil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, mit fester Soda neutralisirt, das abgeschiedene Öl am Wasserbade abgetrennt, mit Kaliumkarbonat getrocknet, und fraktioniert. Ausbeute 76 % der Theorie. Durch Anwendung grösserer Alkoholmengen kann die Ausbeute zwar noch etwas gesteigert werden, aber das Verfahren wird dadurch unspieliger und unbequemer. Derselbe Versuch mit 1 % Salzsäure wiederholte gab 64,5 % der Theorie an Ausbeute. Danach ist es also nicht ratsam, die Salzsäure unter 3 % zu nehmen. Noch bequemer und vorteilhafter ist auch nach FISCHER und SPEIER die Anwendung von Schwefelsäure. 34

<sup>1</sup> B. 27. 127. — <sup>2</sup> B. 28. 3252.

re, 100 g absoluter Alkohol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ausbeute fast 90% der Theorie. Um zu vermeiden die unvermeidlichen Verluste, so kann man nach FISCHER<sup>1</sup> die Esterbildung unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ bewerkstelligen und da der im Überschuss angewendete Alkohol größtenteils wieder gewonnen werden kann, so ist dieses Verfahren für die Praxis gewiß am besten zu empfehlen. Noch eine bedeutende Anzahl sonstiger Säuren sind nach gleicher Methode geprüft, und die Erfolge tabellarisch zusammengestellt worden.

Für in Wasser löslichen oder doch nicht ganz unlöslichen Derivaten Weinsäure, Weinsäure u. s. w. wurde die Reaktionsflüssigkeit direkt durch Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Kalium neutralisiert, das Kaliumsalz durch Zusatz von Äther gefällt, das Filtrat, das die Gesamtmenge des gebildeten Esters enthalten mußte, auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ständig kann man auch nach dem Neutralisieren zuerst den Alkohol verdampfen und dann mit Äther fällen. Sie fanden so, daß die gleiche Salzsäure bei der Äpfel- und Weinsäure sehr gute Resultate ergab und empfehlen die Methode deshalb auch für diese Säuren.

Veresterung der Schleimsäure durch Behandlung von Alkohol unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure soll nach LIMPRICHT<sup>1</sup> nicht gelingen. FISCHER und SPEIER fanden aber das Gegenteil. Allerdings wird die Operation durch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure erschwert, denn selbst nach stündigem Kochen erreicht die Ausbeute an Ester noch nicht die Hälfte der Theorie. Deshalb ist hier das Verfahren von MALAGUTI,<sup>2</sup> nämlich Schleimsäure in warmer konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und dann in Alkohol einzutragen, vorzuziehen. Er verfährt dazu so, daß er 1 g Schleimsäure in 4 Teilen warmer Schwefelsäure löst, bis das Gemisch schwarz geworden ist, das er nach dem Erkalten in 4 Teile absoluten Alkohol gießt, aus dem dann der Ester auskrystallisiert.

Bezug darauf, daß FISCHER und SPEIER die Veresterung der Weinsäure mit 1 procentiger alkoholischer Salzsäure an Stelle des vorangehend ausführlich mitgeteilten Verfahrens von ANSCHÜTZ und PICTET empfehlen, äußern sich ANSCHÜTZ und DRUGMAN<sup>3</sup> dahin, daß bei der Esterifizierung mittels Alkohol und Salzsäure es sich erstens um die Esterbildung, zweitens auch um die Reingewinnung des entstandenen Esters handelt. Zweifelhaft verlangt, wie ANSCHÜTZ und DRUGMAN anerkennen, das Verfahren von FISCHER und SPEIER infolge der Anwendung der nur 3 procentigen Salzsäure bedeutend weniger Zeit gegenüber der früher allgemein angewendeten Esterifikation mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure, wie es von ANSCHÜTZ und PICTET mit der gewöhnlichen Weinsäure aus-  
geführt wird.

Die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Weinsäurelösung wurde ihnen 24 Stunden stehen gelassen, und dann nach Abdestillieren des Alkohols und wässriger Salzsäure von neuem mit Alkohol und Salzsäure behandelt.

Wiederum liegt es aber nach ANSCHÜTZ bei der Estergewinnung. FISCHER und SPEIER destillieren in der Regel nach Beendigung der Esterifikation

<sup>1</sup> Ann. 165. 254. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 2. 63. 86. — <sup>3</sup> B. 30. 2650.

den Alkohol zur Hälfte oder zu drei Vierteln ab, verdünnen den Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser, neutralisieren mit Soda, ziehen mit Äther aus. Bei den Oxysäuren, wie Glykolsäure und Weinsäure, muß die Reaktionsflüssigkeit sogar durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Kalium neutralisiert, und sollen die gelösten Kaliumsalze mit Äther gefällt, das Filtrat vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert werden. An Stelle dieser verschiedenen Methoden zur Estergewinnung kann man nun nach ANSCHÜTZ häufig mit besonderem Vorteil die unmittelbare Destillation des Rohesters unter stark vermindertem Druck treten lassen. Dadurch wird die Estergewinnung ebenfalls wesentlich abgekürzt und darin sah ANSCHÜTZ seiner Zeit den Fortschritt gegenüber der früheren Arbeitsweise.

Das Verfahren hat dann durch ANSCHÜTZ und DRUGMAN die erwähnte Erweiterung dahin erfahren, daß man mit seiner Hilfe bei der Gewinnung sauren Estern der Dikarbonsäuren neben den Neutralestern kommen kann. Die Gewinnung von sauren Estern auf dem Wege des Salzsäureeinklangs ist nicht ganz neu, so liefert Äpfelsäure, wie lange bekannt ist, auf diesem Wege einen sauren Ester<sup>1</sup>, dessen Calciumsalz alkohollöslich ist, und dessen Reindarstellung dient. Auch der saure Ester der Camphorsäure

$\text{C}_8\text{H}_{10} \begin{cases} \text{O} \\ \text{CO} \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$  bildet sich bei dieser Behandlungsweise neben dem

neutralen Ester  $\text{C}_8\text{H}_{10} \begin{cases} \text{O} \\ \text{CO} \\ (\text{COO} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{cases}$ . Es ist das ja nicht wunderbar, daß eben diese Art der Veresterung nicht quantitativ verläuft.

ANSCHÜTZ und DRUGMAN verbinden nun für die Darstellung saurer Ester mittels Salzsäure die Esterbildung nach FISCHER und SPEIER mit der Estergewinnung nach ANSCHÜTZ und PICTET derart, daß auf diesem Wege die neutralen Ester und die sauren Ester, wenn sich letztere unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen, nebeneinander in einer Operation bereitet werden können. Daß dies manchmal gelingt, hat ANSCHÜTZ früher bei der Auffindung des sauren Oxalsäureesters<sup>2</sup> gezeigt, der bei höherer Temperatur, als der neutrale Oxalsäureäthylester unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliert. Dabei muß aber das Verfahren der Esterbildung nach FISCHER und SPEIER bequemer als ihr altes Verfahren gestatten, die Änderung der Konzentration und der Wirkungszeit der verdünnten Salzsäure den Grad der Esterifikation so zu beeinflussen, daß möglichst viel saurer Ester entsteht. Auch bietet die Anwendung verdünnter alkoholischer Salzsäure bei ungesättigten Dikarbonsäuren den Vorzug, die Bildung von Chlorwasserstoff-Additionsprodukten an sie und ihre Vermeidung wird.

Aus Itakonsäure erhielten sie so bei kurz andauerndem Erhitzen mit 1/2 prozentiger methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure neben den neutralen Estern die früher noch nicht gewonnenen sauren Ester, einheitliche

<sup>1</sup> Cr. 33. 227. — <sup>2</sup> B. 28. 321.

<sup>3</sup> B. 16. 2412.

en Itakon- $\alpha$ -alkylestersäuren entstehen, wie sie feststellten, auch von Methyl- und Äthylalkohol mit Itakonsäureanhydrid, eine bei Dikarbonsäuren, die kein Anhydrid zu bilden vermögen, Itacon- und Mesakonsäure ja aber nicht zur Verfügung steht, deren Gewinnung sie jedoch nun ebenfalls mit Leichtigkeit zu gewinnen gelehrt

#### e) Schwefelsäure. (Benzolsulfosäure.)

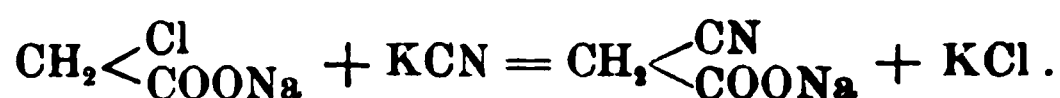
Wie im vorangehenden, um Vergleiche mit dem Salzsäurevermögen, schon mehrmals die Anwendung der Schwefelsäure gehabt.

Die Anwendung führt, wenn man von Salzen ausgeht, zu sehr guten Resultaten. Dieses wird man immer thun, wenn die Salze bequemer als die Säuren zugänglich sind (siehe weiterhin beim malonsauren Calcium). Die Salze möglichst fein, weil dieses für den gleichmäßigen Verlauf der Reaktion und gute Ausbeute von großem Vorteil ist.<sup>1</sup> Versetzt man im Anschluß an seine technischen Erfahrungen scheinen, als bei dieser Methode sehr angebracht sein wird, selbst wenn es sich um komplizierterer Säuren handelt, den Ester aus dem Gemisch unverdünnt im Raume abzudestillieren. Die niedrigere Temperatur, bei der die Schwefelsäure zu Nebenreaktionen geben kann, wird vermieden, und es wird keine schweflige Säure auftreten.

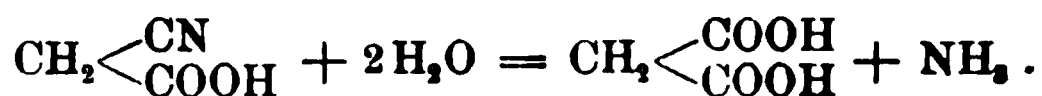
Wie PUCHOT<sup>2</sup> versetzten eine Mischung von 378 g trockenem Kalium in kleinen Stücken und 180 g Propylalkohol nach und nach mit 295 g Schwefelsäure. Nachdem etwas mehr als  $\frac{3}{4}$  der Säure zugesetzt war, trat freiwilliges Sieden ein, worauf die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine obere ätherische und eine untere Salzmasse, sich trennte. Nach Zusatz des Restes der Schwefelsäure wurde erkalten gelassen und die Flüssigkeit und der Rückstand mit Wasser behandelt. So



Calciumsalz der Säure aus. Er kochte monochloressigsäures Natrium Cyankalium.



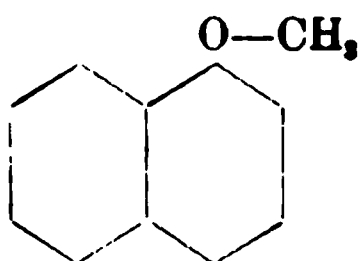
Nach Zugabe der nötigen Quantität Natronlauge kam er durch w Kochen zu einer Lösung von malonsäurem Natrium.



Aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung fällte er die Säure Calciumsalz. Das Calciumsalz trocknete er bei 150°, setzte die vierfach Esterbildung notwendige Menge an absolutem Alkohol und die auf Calcium berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzte Mischung 24 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem vom Calcium abfiltriert war, wurde durch Destillation aus dem Wasserbade der g Teil des Alkohols wiedergewonnen und durch Wasserzusatz der Ester geschieden. Die Ausbeute beträgt 40—50% der theoretischen. Die Stellung dieses Esters mittels Salzsäure aus dem Calciumsalz ist uns b bekannt.

Wir kommen nun zur Veresterung (?) des Naphtols und ähnlicher Ph mittels Schwefelsäure. In ihnen verhält sich somit das direkt am l sitzende Hydroxyl, welches sonst nach Art alkoholischer Hydroxyle re wie wenn es sich in einer Karboxylgruppe befände.

Wie HENRIQUES<sup>1</sup> bekannt gegeben hat, lassen sich also die A äther des Naphtols durch mehrstündiges Erwärmen äquivalenter M α-Naphtol, Äthylalkohol und Schwefelsäure im Ölbad auf 140° leicht stellen. Im Anschluß an diese Mitteilung wurden z. B. von GATTE zur Darstellung des α-Naphtolmethyläthers



25 g α-Naphtol, 25 g absoluter Methylalkohol und 10 g konzent Schwefelsäure am Rückflusskühler 4 Stunden im Ölbad auf 125° er Bei der Darstellung von Methyläthern empfiehlt sich eine Druckerhöl durch eine kleine vorgelegte Quecksilbersäule, was bei den Äthyläthern i erforderlich ist. Bei diesen kann man sogar bis 140° erhitzen. Das aktionsgemisch wird in Wasser gegossen, die obere Schicht zur Entfer von etwas unangegriffenem Naphtol mit verdünntem Alkali gewaschen dann rektifiziert. Man erhält so mindestens eine dem angewandten Nap gleiche Gewichtsmenge des Äthers.

Diese Methode ist früher auch schon von LIEBERMANN und Hae ganz ähnlich benutzt worden. Da sie aber Salzsäure auwandten und die T peratur beim Arbeiten im offenen Gefäße nicht genügend steigern konn

<sup>1</sup> Ann. 242. 72. — <sup>2</sup> B. 15. 1428.



nur Ausbeuten von etwa 10%, kamen auch selbst im Einschluß von 60%. Folglich erweist sich als Hauptvorteil der Schwefelsäure in diesem Falle der, daß man bei höherer Temperatur arbeiten kann.

ist Schwefelsäure zur Veresterung komplizierter Alkohole geeignet. Manche Ester können außerdem manchmal durch Erhitzen dieser mit Säureanhydriden erhalten werden, aber Säurechloride sind hier nicht anwendbar, weil die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure die Reaktion stört.) BERTRAM<sup>1</sup> hat nämlich gefunden, daß die Bildung ihrer Ester schon bei niedriger Temperatur außerordentlich leicht vonstatten geht, wenn man die organischen Säuren auf die Alkohole unter Zugabe einer kleinen Menge von Mineralsäuren wirken läßt.

Teile Terpeneol, Linalool, Menthol u. s. w. werden z. B. mit Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. unter Zusatz von 5—10 Teilen Wasser (oder Salpetersäure) gemischt.

Man darf die durch Abkühlen zu mäßigende Temperatur 20—25° nicht unterschreiten, da sonst Abspaltung von Kohlenwasserstoffen aus den Estern eintritt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man zur Abscheidung mit Wasser. Will man auf diesem Wege Valeriansäure- oder andere Ester darstellen, so muß man aber doch schließlich bis gegen 80°

erhitzen, welche beim Kochen mit Alkoholen allein schon zur Veresterung genügt, wird Schwefelsäure diesen Vorgang bereits in der Kälte

So stellte ASHAN<sup>2</sup> den Methylester der Tetrahydrobenzoesäure dar. Er ließ ein Volumen der Säure in 2,5 Volumen Methylalkohol lösen und 2 Volumina konzentrierte Schwefelsäure zusetzte. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte schüttelt man mit Äther aus, behandelt mit Wasser, wäscht, trocknet, destilliert den Äther ab, und treibt den Tetrahydrobenzoesäuremethylester im Kohlensäurestrom über.

Anschluß hieran stellten EINHORN und WILLSTÄTTER<sup>3</sup> den Methyl- $\gamma$ - $\Delta^2$ -1,4-Äthylcyklopentankarbonsäure und ähnlicher Säuren dar. Sie ließen diese in gleichem Verhältnis mit Methylalkohol und Schwefelsäure stehen. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und an der Oberfläche bildet sich sofort eine beträchtliche Schicht eines hellen Öles an, welches abgelaßt wird. Nach mehrstündigem Stehen trägt man in Eiswasser ein und

erfahren bereits im vorangehenden Abschnitt, der sich mit der Darstellung beschäftigt, daß MALAGUTI Brenztraubensäure in konzentrierter Lösung in Alkohol zu lösen, und hernach zu ihrer Veresterung dieses Gemisch mit Alkohol zu gießen empfiehlt.

Setzt man sich nun in der Lage, den Ester einer Säure darzustellen, welche ihrerseits in einer konzentrierten Lösung von Schwefelsäure löslich ist, so wird man gewiß am besten diese Lösung mit Alkohol gießen. Zur Darstellung des Acetondikarbonsäure-

1. Methylester der Gallussäure zu kommen, mischt man 40 kg Gallussäure<sup>1</sup> und 80 kg Methylalkohol langsam mit 4 kg konzentrierter Schwefelsäure, und erhält diese Mischung 8 bis 10 Stunden in Ruhe. Man läßt dann über Nacht stehen, destilliert den Methylalkohol vollständig ab, und vermischt den Rückstand mit 50 Liter kaltem Wasser. Der sich in Krystallform abscheidende Ester wird abgeseiht und getrocknet bei 60—80°.

Wasser auf manchen Ester zersetzend wirkt, wie wir von der Gallussäure wissen, vermied BÖTTINGER<sup>2</sup> die ungünstige Einwirkung des Wassers, indem er ein Gemisch gleicher Raumteile von Brenztraubensäure und Methylalkohol vorsichtig mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzte und das völlige Erkalten der Lösung abgewartet hatte, bevor er das Gemisch in Äther, der auf Wasser schwamm, goss. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten den Brenztraubensäureäthylester, der nach dem Abgießen vollständig ist, daß er, mit Wasser in Berührung, in kurzer Zeit in zwei Schichten zerfällt.

BÖTTINGER<sup>3</sup> α-Oxyvitinsäure in Methylalkohol löste und konzentrierter Schwefelsäure zutropfte, welche die Säure teilweise abschied. Das Gemisch beim Erwärmen auf 50° wieder völlig flüssig, und die Lösung vollzog sich in gewünschter Weise. HOUGOUNENG<sup>4</sup> giebt im Gegensatz zu MARKOWNIKOFF an, daß derartige Esterifizierungen sich in Methylalkohol leicht vollziehen vermögen. Er erhielt, als er gleiche Moleküle Brenztraubensäure und Amylalkohol unter Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure zum Sieden erhitzte, durch Eingießen in Wasser den gewünschten Ester. Wahrscheinlich wird auch hier die Lage der Estergruppe zu dem sonstigen Atomkomplex der Säure das ausschlaggebende diesbezügliche Verhalten sein.

### Benzolsulfosäure.

Wir kommen nun zu der sehr merkwürdigen Beobachtung von KRAFFT, daß, wenn in der Schwefelsäure  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  die eine Hydroxylgruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl oder Naphtyl vertreten wird, d. h. wenn man haltene  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  oder  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  Benzol- oder Naphtolsulfosäure erhält, sowohl zur Äther- wie auch Esterbildung. Wir geben im folgenden ihre Beobachtungen im Zusammenhange, weil sie besser verständlich sind, wenn wir auch die Ätherbildung mit heranziehen, um uns nur auf die Esterbildung zu beschränken, mit heran-

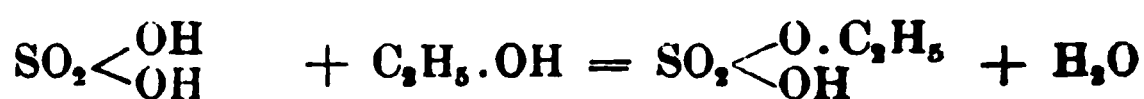
ziehend. ROOS<sup>5</sup> haben also in der Benzolsulfosäure (Benzol-Paratoluolsulfosäure und anderen durch ihre Beständigkeit und Löslichkeit hierzu geeigneten Sulfosäuren) das ihnen zufolge geeignete Mittel zur Darstellung von einfachen sowohl wie gemischten

<sup>1</sup> 45786. — <sup>2</sup> B. 14. 317.

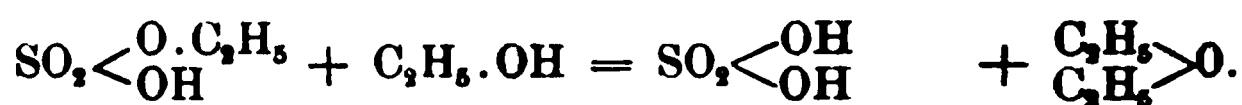
<sup>3</sup> 345. — <sup>4</sup> B. Par. 45. 328.

<sup>5</sup> 69115 u. B. 26. 2823.

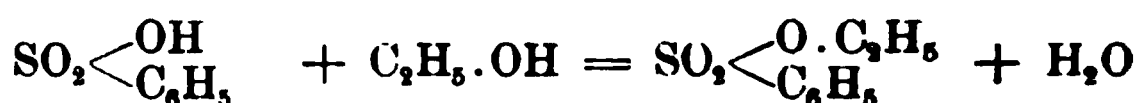
Äthern gefunden. Die Bildung des gewöhnlichen Äthers verläuft nachweislich in zwei Phasen:



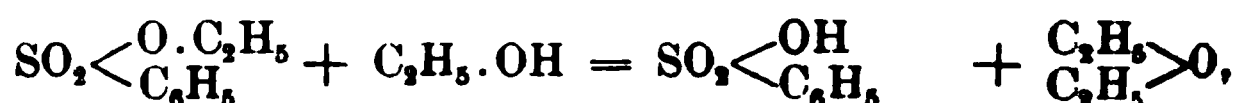
und



Bei aller überraschenden Ähnlichkeit, die ihr Verfahren, welches stehende Gleichungen wiedergeben



und



mit dem seit Jahrhunderten geübten und scheinbar nicht mehr verbesserten Prozeß der Äthergewinnung aus Schwefelsäure und Alkohol, hat es vor diesem älteren Verfahren nach ihnen doch Vorzüge. Die uralten Methode liefert die Schwefelsäure infolge von Oxydationsprodukten etwas schweflige Säure, und sie wird durch das vom Prozeß gelieferte Wasser schon nachdem ein nicht sehr bedeutendes Vielfaches von ihr an Alkohol zugeflossen ist, so weit verdünnt, daß der Prozeß unterbrochen werden muß. Die Sulfosäuren, in denen die eine für den Ätherbildungsprozeß nutzlose labile Hydroxylgruppe der freien Schwefelsäure durch ein an die Sulfogruppe festgebundenes negatives Radikal ersetzt ist, zeigen diese Übelstände, zumal sie das Wasser weit leichter als die Schwefelsäure bei der Reaktions-temperatur wieder abgeben. So vermag die Benzolsulfosäure mehr als Hundertfache ihres Gewichtes an Äthylalkohol in Äthyläther überzuführen.

Läßt man zu Benzolsulfosäure bei ca. 150° Methylalkohol fließen, entweicht ein regelmäßiger Strom von Methyläther, ebenso erhält man bei 130° aus dem Propylalkohol den Propyläther. Um Methylpropyläther zu erhalten, läßt man eine Mischung von überschüssigem Methylalkohol und Propylalkohol durch eine möglichst hohe auf 125—130° erwärmte Säure von Benzolsulfosäure hindurchgehen. Das Destillat wird der gleichen Behandlung unterworfen, bis man an der Abtrennung einer genügend großen Wassermenge die hinlängliche Ätherbildung erkennt. Durch Fraktionieren reinigt man ihn schließlich.

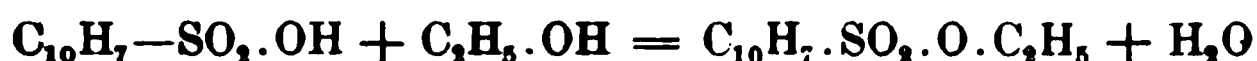
Eine untere Temperaturgrenze für die Ätherbildung bei Sulfosäuren ist schwer anzugeben. Man wird zur Fortschaffung des Wassers oberhalb 100° arbeiten, aber nicht zu hoch gehen, damit nicht reichliche Olefinbildung oder gar Zersetzung der Sulfosäure eintritt.

Wie sie<sup>1</sup> weiter gefunden haben, kann man aber auch Säureester aus solchen aromatischer Sulfosäuren darstellen, womit wir wieder auf ein eigentliches Thema kommen, indem man auf sie Alkohole und Karbonsäuren sowie Phenole im weitesten Sinne gemeinsam einwirken läßt. Fügt man nach ihnen eine Säure oder ein Phenol und einen Alkohol zu einer

<sup>1</sup> D. R.-P. 76574.

Sulfosäure hinzu, dann entsteht zunächst der Ester dieser letzteren, welcher sofort unverweilt durch die anwesende Säure Umsetzung wiederum in Säure und dem Ester der entsprechenden Säure oder dem Äther übergeht.

Man kann beispielsweise eine Mischung von Essigsäure und Äthyl- $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, die auf 115—135° erhitzt ist, in kontinuierlichem Strome zufließen lassen, dann enthält das Destillat Essigsäureäthylester neben Essigsäure und Alkohol, während die Sulfosäure immer regeneriert wird. Bei dieser Esterbildung treten also folgende zwei Reaktionen ein:



Mit Hilfe des Sulfosäureprozesses in kontinuierlichem Betriebe gewonnenen Essigester sind ausser Wasser noch Essigsäure und Alkohol enthalten. Äthyläther tritt bei Verarbeitung äquivalenter Mengen Alkohol in nur äusserst geringem Masse auf.

Man kann ebenso bekommen auch die Ester anderer Säuren; z. B. durch Durchleiten einer Mischung von Buttersäure und Äthylalkohol durch Naphthalinsulfosäure bei etwa 125—135° den Buttersäureäthylester.

Bei Darstellung höherer Ester kann man im luftverdünnten Raume flüssige Säuren in Mischung mit den Alkoholen einleiten, während man feste zweckmässig gesondert zufügt.

Essigsäure wird z. B. in Benzoesäureäthylester umgewandelt, wenn man eine Mischung mit dem gleichen Gewicht einer Sulfosäure bei 120 bis 140° durch Äthylalkohol in mässigem Überschuss hindurchleitet. Der bei 213° siedende Ester findet sich aber nur zum Teil im Destillat, und kann der im Rückstand gebliebene Anteil aus der erkalteten Reaktionsmasse durch Zugabe von Wasser abgeschieden und durch Abhebern isoliert werden. Die Sulfosäure ist nach dem Verjagen des zugeführten Wassers sofort wieder regeneriert.

Diese Methode eignet sich auch, worauf die Erfinder mit Recht besonders bei der Esterifizierung solcher vorzugsweise aromatischen Verbindungen, in denen Schwefelsäure nicht benutzt werden kann, weil deren Fähigkeit, aus den zur Anwendung kommenden aromatischen Körpern als Nebenprodukte zu bilden, störend auftritt. Im Gegensatz zur Schwefelsäure wirken auch die Sulfosäuren nur esterifizierend ein und keine Sulfonverbindungen bilden. Nur ausnahmsweise und in der Regel erst bei hohen Temperaturen stören sie durch Sulfonbildung den Esterifizierungsprozess.

Verfahren lassen sich denn in der beschriebenen Art ganz wie die Karbonsäuren, Naphthole, Dioxybenzole u. s. f. und deren Homologe und Substituierte, desgleichen aromatische Alkohole wie Benzylalkohol und auch Oxysäuren esterifizieren oder in Äther überführen. Das sind die Fälle, in welchen Schwefelsäure öfters nicht mehr verwendbar ist.

Man erhält man aus Phenol unter Vermittelung von  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure durch Durchleiten von Methylalkohol bei 120—140° das Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$ , beim Durchleiten von Äthylalkohol das Phenetol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$ .

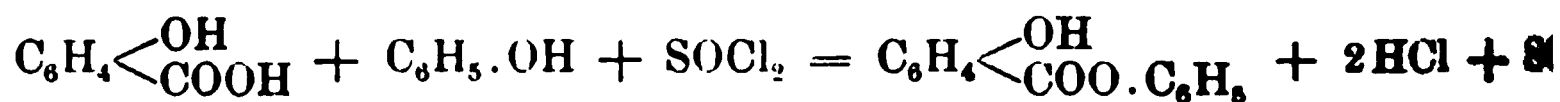
Auch Dioxybenzole wie das Resorcin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  lassen sich ätherifizieren. Während aber bei den Karbonsäuren schon bei Anwendung von 1—2 Mol. des betreffenden Alkohols eine gute Ausbeute an Ester erzielt, bedarf es für die Ätherifizierung der Phenole meist eines Überschusses der Alkohole; für Resorcin etwa des achtfachen Gewichtes Methylalkohol. Während bei den Karbonsäuren auch unter weniger günstigen Bedingungen neben den Estern die Äther (z. B. neben Essigsäureäther der Äthyläther) in nur sehr geringer Menge entstehen, wird aber z. B. Phenetol Äthyläther leicht in reichlicher Menge gebildet.

#### f) Schweflige Säure.

WÖHLER<sup>1</sup> macht die merkwürdige Mitteilung, daß der Ester der salzsauren Opiansäure nicht entsteht, wenn man eine Lösung von Opiansäure in Alkohol mit salzsaurem Gas sättigt. Es schied sich dabei nichts ab, und beim Verdunsten blieb unveränderte Opiansäure zurück. Er entsteht nach ihm ganz leicht, wenn man eine warme Alkohollösung von Opiansäure mit schwefligsaurem Gas sättigt. Nachdem man hernach die Flüssigkeit durch Verdunsten etwas konzentriert hat, krystallisiert der Opiansäureester beim Erkalten heraus.

#### g) Thionylchlorid.

Wir erfuhren Seite 538, daß das Phosgengas  $COCl_2$  zur Gewinnung von Salicylsäurephenylester brauchbar sein soll. Hierzu kann auch das Thionylchlorid  $SOCl_2$  dienen, dessen Konstitution nach so ähnliche  $SOCl_2$  das Thionylchlorid dient, dem man folgender Art arbeitet. Man erhitzt ein Gemisch von 236 Teilen Thionylchlorid<sup>2</sup> mit 276 Teilen Salicylsäure und 188 Teilen Phenol 2 Stunden auf 100—110°. Unter Entweichen von schwefligsaurem und salzsaurem Gas bildet sich Phenylsalicylat, wohl nach der Gleichung



welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Falls das Verfahren wirklich praktische Anwendung findet, wird es gewiß, wie beim Phosgenverfahren, salicylsaures Natrium und Phenol als die praktisch benutzten Ausgangsmaterialien sein. Vielleicht wirkt Thionylchlorid nicht wie Phosgengas (Seite 538) auf die Hydroxylgruppe der Salicylsäure ein, und beruht darauf der technische Wert des Verfahrens.

### Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, Ätherschwefelsäuren Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylätherschwefelsäuren Salzen.

#### Verwendung halogenisierter Kohlenwasserstoffe.

Zu Beginn des Kapitels über gemischt halogenisierte Körper wird wir bereits vieles über die voneinander abweichende Reaktionsfähigkeit

<sup>1</sup> Ann. 50. 5 (1844). — <sup>2</sup> Französ. Brevet 223188.

ogenisierter Verbindungen (siehe Seite 425). Hier haben wir in f die Veresterung besonders anzuführen, daß, wenn man Methylster darstellen will, Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  und Benzyljodid  $\text{C}_6\text{H}_5$  am leichtesten reagierenden halogenisierten Kohlenwasserstoffe inen.

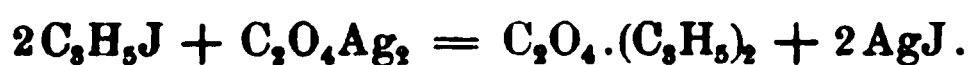
alzen finden Silbersalze, Bleisalze, Kalium- und Natriumsalze. Die ältere Annahme, daß Silbersalze als die geeignetsten zu ind, trifft nicht zu.

hitzt für die Esterdarstellung das Gemisch von Salz und Halogenrückflusskühler oder, wenn es nötig ist, im Einschlußrohr.

er pflegt die Silber- und Bleisalze an der Pumpe, nach dem mit Wasser, mit Alkohol und dann mit trockenem Äther zu Diese, ohne Anwendung von Wärme, wasserfrei erhaltenen Salze ordentlich umsetzungsfähig, so daß man gut thut, sie ihrerseits mit will man eine höhere Temperatur erzielen mit Alkohol, Benzol übergießen, bevor man das Halogenalkyl zugiebt. Man benutze in ungenügender Weise in dieser Art getrocknete Silber- oder denn wenn ihnen noch Wasser anhaftet, pflegt die Ausbeute an verschlechtert zu werden.

#### a) Silbersalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

erwendung der Silbersalze für diesen Zweck rührt von HOFMANN MANN und CAHOUS<sup>1</sup> gewannen nach diesem Verfahren als die Akrylalkohol synthetisch in Form seines Oxalsäureesters, indem res Silber auf Jodpropylen wirken ließen, und hernach den Ester



Milderung der Einwirkung übergossen sie das Silbersalz mit Äther.

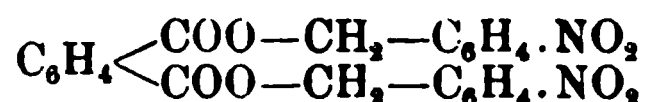
die Silbersalze der Phenole sind zu solchen Umsetzungen recht So berichten BRASCH und FREYSS<sup>2</sup>, daß das Silbersalz des Nitro b schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl vollkommen während das Kaliumsalz selbst am Rückflusskühler nicht reagiert. ließ sich auch mit diesem im Einschlußrohr durch vierstündiges uf  $100^\circ$  eine Umsetzung erzwingen, wie denn überhaupt für die g der Phenole zur Zeit Kalium- und Natriumsalze (siehe bei diesen) s Silbersalze sind.

R und JUGILEWITSCH<sup>3</sup> führten, nachdem ein Vorversuch gezeigt Benzylchlorid mit phtalsaurem Silber nicht in Reaktion gebracht an, die Umsetzung mittels des Jodides herbei. Reibt man die rper in berechneter Menge zusammen, so tritt Erwärmung ein. dung der Reaktion erhitzt man zweckmäÙig noch 1—2 Stunden Vasserbade, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden ist.

Durch Extrahieren mit Alkohol wird der Ester vom Jodsilber dem er hernach auskrystallisiert.

Wendet man das Benzyljodid in feuchtem Zustande an, statt des neutralen Esters oder neben demselben den sauren Benzylester. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und <sup>1</sup> erhält man diesen rein.

Ebenso wie Benzylchlorid, reagiert auch p-Nitrobenzylchlorid mit phtalsaurem Silber, weshalb die Darstellung des Esters mit Benzyljodids bewirkt werden mußte. Man erhält es durch p-Nitrobenzylchlorid mit Jodkalium in alkoholischer Lösung. Jodides vom Schmelzpunkt 127° wurden mit 1 Mol. phtalsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und diese Mischung dann extrahiert, aus dem der Ester



auskrystallisierte. Die Darstellung dieser Ester mittels Phtalylchlorid siehe Seite 531 kennen.

SEIDEL<sup>1</sup> teilt mit, daß, wenn man das Silbersalz der Fulminsäure mit Jodäthyl am Rückflusskühler kocht, eine Veränderung kaum bemerkt ist, daß man dagegen den Ester  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  quantitativ erhält, wenn man das Salz mit Jodäthyl im Einschlußrohr nur wenige Minuten bei 80—90° erwärmt.

Sind Silbersalze anormal zusammengesetzt, dann ist mit dem betreffenden Ester oder Äther in manchen Fällen nicht zu erhellen, die Verhältnisse z. B. beim Orthooxychinolin, dessen Natriumsalz (diesem) ihn aber mühelos liefert.

Auch geben Silbersalze und Natriumsalze nicht immer denselben Ester, sondern in manchen Fällen isomere Ester. Lange bekannt, daß man verschiedene Produkte erhält, wenn man Ester der Blausäure oder Cyansilber darstellt, nämlich Cyanide und Isocyanide. Tautomerien sind auch beim Pyridon, Karbostyryl und Isocyanat beobachtet.

#### b) Bleisalze und Halogenkohlenwasserstoffe

Auch Bleisalze und Silbersalze geben nicht immer denselben Ester. So erhielt STRECKER<sup>2</sup> durch Erhitzen von Xantinsilber ein Methylxanthin, welches mit dem Theobromin nicht identisch ist. FISCHER<sup>3</sup> kam dagegen zu diesem, als er an Stelle des Silbersalzes das krystallinische Bleisalz anwandte. Das bei 136° schmelzende wurde mit der 1 $\frac{1}{4}$ -fachen Gewichtsmenge Jodmethyl 12 Stunden auf 100° erhitzt. Es findet vollständige Umsetzung statt, der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch Jodblei-Masse verwandelt. Er wurde mit Wasser ausgekocht, nachdem durch Schwefelwasserstoff ein wenig Blei ausgeschieden, Übersättigen mit Ammoniak eingedampft, worauf sich

<sup>1</sup> B. 25. 431. — <sup>2</sup> Ann. 118. 172. — <sup>3</sup> B. 15. 454.



schlag wird nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser, Alkohol  
schen und bei 125° getrocknet. Erhitzt man 3,6 g dieses  
; Jodmethyl und 3 ccm Äther im geschlossenen Rohr  
100—110°, so geht beim Auskochen des Röhreninhaltes  
gebildete Dimethylderivat in Lösung und scheidet sich aus  
n Flüssigkeit beim Erkalten krystallisiert aus. Ausbeute  
der Theorie. Außer auf diesem trockenen Wege gelingt  
Dimethylierung auf nassem Wege mit dem Kaliumsalz (siehe  
schnitt).

#### Kaliumsalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

Anwendung von Kaliumsalzen zur Estergewinnung kann man  
rt verfahren. Man läßt erstens das Kaliumsalz der Säure  
l wirken, und kommt so zu den eigentlichen Estern. Auch  
umalkoholat darstellen, und dieses auf Säurechloride wirken  
eits bei diesen Seite 531 besprochen wurde. Weiter ver-  
enole in ihr Kaliumsalz und setzt diese mit Halogenalkyl  
erwinning von Phenoläthern, selbst wenn es sich um die  
von ihnen handelt, stets zum Ziele führendes Verfahren,  
ichen Fällen Kalium (nicht Natrium) oder die Legierung von  
rium zu Hilfe nimmt.

man auf diesem Wege zu sauren Estern der Dikarbonsäuren  
thern von Diphenolen (Resorcin u. s. w.) kommen. Man löst  
kohol und setzt die für den beabsichtigten Zweck berechnete  
bezw. Natriumalkoholat, die also nur zur Bildung des sauren  
und sodann das Jodalkyl hinzu.

von Säuren oder genügend sauren Phenolen aus, so stellt  
salze nicht erst als solche dar, sondern neutralisiert die  
mit der nötigen Menge Kaliumoxydhydrat oder -karbonat,

wobei das in Alkali unlösliche Dimethylderivat sich krystallinisch oder sie verwandten eine methylalkoholische Lösung und erhitzt 24 Stunden auf 100—110°. Schwieriger ist es, die Methylierung so zu gestalten, daß das Monomethylderivat entsteht. Es gelingt aber, wenn Jodmethyls nur 1 Mol. entspricht, bei niedriger Temperatur in einer alkalischen, wässerig-alkoholischen Lösung. Wird dagegen ein Überschuß angewandt, so entsteht auch hier, allerdings reichlich, das Dimethylderivat. Dementsprechend werden für die Bereitung des Monomethylproduktes 10 g Oxydichlorpurin in 40 g Wasser und 40 g Alkohol gelöst, dann mit 40 ccm Alkohol vermischt, und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu giebt man 7 g Jodmethyl und läßt die Mischung stehen. Bei zeitweisem Umschütteln geht das Jodmethyl in Lösung. Man läßt die klare Lösung noch 48 Stunden stehen, filtriert von einem kleinen Bodensatz ab, und verdampft auf dem Wasserbade. Aus der wässerig-alkalischen Lösung fällt man das Monomethylprodukt durch Essigsäure krystallinisch aus. A. v. Baeyer, Ber. 1884, 17, 1207. (Theorie.)

Einfacher stellt sich natürlich die Ätherifizierung weniger Körper auf diesem Wege.

2 kg Nitrothymol<sup>1</sup>  $\begin{matrix} (1) \text{CH}_3 & & (3) \text{OH} \\ & \searrow & \nearrow \\ & \text{C}_6\text{H}_3 & \\ & \nearrow & \searrow \\ (6) \text{NO}_2 & & (4) \end{matrix}$  werden z. B. in 4 kg Natron in Nitrothymolalkali übergeführt, und in 100 ccm Alkohol gelöst. Um das überschüssige freie Alkali zu zerstören, welches schädlich wirken muß, wird dann so lange Kohlendioxid eingeblasen, bis es in das Karbonat verwandelt ist. Zur alkoholischen Lösung fügt man nun 7 kg Chloräthyl hinzu, worauf einige Stunden im Wasserbade erhitzt wird. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols fällt man den Äthyläther des Nitrothymols  $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ & \searrow & \nearrow \\ & \text{C}_6\text{H}_3 & \\ & \nearrow & \searrow \\ \text{NO}_2 & & \end{matrix}$  aus.

Den Methyläther des  $\alpha$ -Naphthols erhält man ebenfalls aus dem Natriumsalz mittels Jodmethyl. Er ist aber auch durch Überleiten von Dampf über auf 280° erhitztes Naphtholnatrium dargestellt worden.

Während bei den eigentlichen Phenolen die Ätherifizierung durch die Einwirkung von Kalihydrat leicht darstellbar sind, liegen, wie man fand, die Verhältnisse bei den Alkoholen der Terpenreihe anders. Als er den Methyläther des Terpeneols darstellen wollte, fand er Schwierigkeit, daß Kalium und Natrium auf diese Art von Alkoholen einwirken. Es gelang ihm aber trotzdem, in folgender Weise den Äther zu bekommen.

Terpeneol wurde mit der siebenfachen Menge Toluol in einer die flüssige Legierung von Kalium und Natrium eingetrage, und mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, bis die Wasserdämpfe fast ganz aufhörten. Zweckmäßig nimmt man hierbei auf ein Molekül Terpeneol ein Atom Kalium und die Hälfte des Gewichtes von Natrium. Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird der Rückflusskühler gelinde erwärmt, und die ganze Operation wird einmal mit einer geringeren Menge Kalium-Natrium wiederholt. Das Terpeneolmethyläther ist eine bewegliche, bei 207—209° siedende Flüssigkeit.

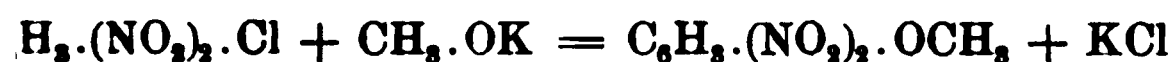
<sup>1</sup> D. R.-P. 71159. — <sup>2</sup> B. 26. 828.

der Weise lassen sich alle anderen ähnlichen Alkohole in die  
 wandeln. Man kann auch mit einem geringeren Toluolzusatz  
 wurde in einem anderen Falle krystallisiertes Terpeneol<sup>1</sup> mit  
 Menge Toluol und einem Überschuss der flüssigen Kalium-  
 ng 8 Stunden am Rückfluskkühler erhitzt. Als die abgekühlte  
 all abgegossene Flüssigkeit mit Jodmethyl versetzt wurde, trat  
 schon bei gelindem Erwärmen ein und wurde schliesslich durch  
 rhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die abgesaugte  
 fert bei der fraktionierten Destillation den Methyläther, der hier  
 übergeht.

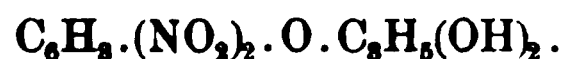
an aromatischen gechlorten Nitroverbindungen ist das Chlor  
 nachbarten Nitrogruppen so leicht gegen Äthyl u. s. w. aus-  
 für den Ersatz dieses Chlors durch Äthyl bereits alkoholische  
 rendbar ist, sich also nicht einmal die Herstellung von Kalium-  
 nötig erweist, ein Weg, der zur Darstellung mancher Phenol-  
 s brauchbar ist.

h untersucht hat in der Beziehung WILLGERODT<sup>2</sup> die Ein-  
 lischer Kaliumhydroxydlösungen auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol, gelöst  
 lkoholart, und so  $\alpha$ -Dinitrophenyläthyläther, -allyläther, -phenyl-  
 largestellt.

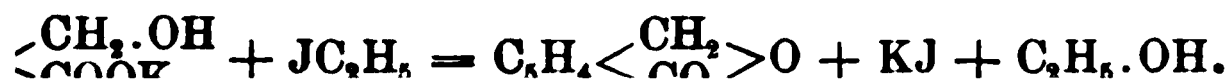
z. B.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Holzgeist und goss langsam unter  
 methylalkoholische Kalilauge zu. Die Umsetzung zum Äther  
 nisol



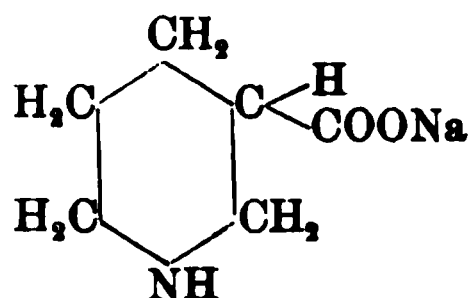
sofort. Nach dem Abdestillieren des Holzgeistes und Um-  
 aus Alkohol ist er rein; in derselben Art kam er zu den  
 1. So löste er das Chlorid in kochendem Glycerin; — es ist  
 schwer löslich, — und gab die berechnete Menge alkalischer  
 zu, worauf sich der Mono- $\alpha$ -Dinitrophenylglycerinäther bildete



Alkali ist zu vermeiden, weil er sofort wieder verseifend wirkt.  
 auf derartiger Umsetzungen nach anderer Richtung ist außer-  
 n beobachtet. In der Beziehung teilt HJELT<sup>3</sup> mit, daß, wenn  
 der Benzylalkohol-o-karbonsäure in alkoholischer Lösung mit  
 Rückfluskkühler erwärmt wird, infolge der Unbeständigkeit des  
 re Phtalid entsteht



Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte LADENBURG<sup>1</sup> nur in der Art zum Ester der sich nach Art von Amidosäuren verhaltende kotinsäure kommen: Genau abgewogene Mengen des Chlorhydrats der und Natriumkarbonat — 1 Mol. auf 1 Mol. — wurden in wässriger eingedampft, bei 130° getrocknet, die braune äußerst hygroskopische



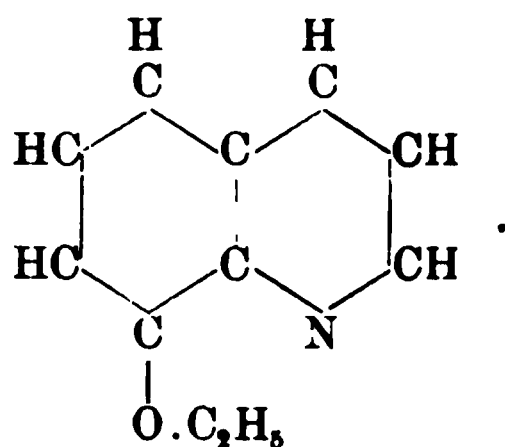
im heißen Mörser gepulvert und mit 1 Mol. Jodmethyl im Einschluß 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach Wasserzusatz der Alkohol verdampft und mit schüssigem frisch gefällten Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat wird Sublimatlösung in ein schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz verwandelt, dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach erneutem Filtrieren und dampfen krystallisiert ein Chlorhydrat aus, welches die Zusammensetzung salzsauren Nipekotinsäuremethylesters besitzt.

Man erhält den Äthylester einer Rosanilinsulfosäure,<sup>2</sup> indem man Natriumsalz dieser Säure, 50 Liter Wasser, 50 Liter Alkohol (spez. Gew. 0,79) und 750 g Natronlauge von 1,38 spez. Gew. unter Zusatz von 1,3 kg Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine rote Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum 750 g Natrium von demselben spezifischen Gewicht und 1,3 kg Jodäthyl zugegeben. Dieser Zusatz nach jedesmaligem Eintreten der violetten Färbung wiederholt, bis im ganzen 4,5 kg Natronlauge und 7,8 kg Jodäthyl verbraucht sind.

Zur Ätherifizierung von Phenolen sind ebenfalls die Natriumverbindungen gut verwendbar.

So leitete VINCENT<sup>3</sup> über trockenes auf 190—200° erhitztes Natrium  $C_6H_5.ONa$  einen Strom von Methylchlorid, und kam so zum Methyläther, zum Anisol  $C_6H_5.O.CH_3$ .

Orthooxychinolin liefert schon den Angaben von FISCHER und RUFOLGE beim Kochen in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Ätznatron 1 Mol. Bromäthyl den Äthyläther in einer Ausbeute von 80%.



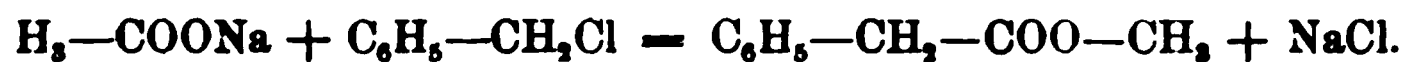
<sup>1</sup> B. 25. 2771. — <sup>2</sup> D. R.-P. 2086. — <sup>3</sup> B. Par. 40. 106. — <sup>4</sup> B. 16. 1

fand dann, daß man, vom Silbersalz des Oxychinolins ausgehend, nicht erhält, was wir schon erwähnten, und daß dieses von der anorganischen Zusammensetzung des Silbersalzes herrührt. Er erhielt schließlich aus Oxychinolin sogar über 100 g Äthyläther in folgender Weise. Dazu löst man Oxychinolin in 500 g 96 prozentigem Alkohol und fügt zu der Flüssigkeit Ätznatron ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) in 40 g Wasser gelöst. Zu der abgekühlten Mischung, aus welcher sich dann o-Oxychinolinnatrium ausgeschieden hat, gibt man auf einmal 110 g Bromäthyl (also ebenfalls  $1\frac{1}{2}$  Mol.) und erhitzt die Mischung, zuerst vorsichtig, später energischer auf dem Dampfbade. Die Verhütung eines Quecksilberverschlusses während dieser Zeit ist zu empfehlen. Die jetzt rotbraune Masse wird der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand direkt im Kolben mit Äther zwei- bis dreimal ausgekocht. Die fraktionierte Destillation liefert sogleich den reinen Oxychinolinäther.

HEL<sup>2</sup> erhielt den Mentholäthyläther  $C_{10}H_{19}O.C_2H_5$ , als er 50 g  $C_{10}H_{19}.OH$ , also einen Alkohol der Terpenreihe, in 30 g trockenem Äther, 8 g Natrium — die Anwendung der flüssigen Kaliumnatrium-Lösung würde also die Reaktion erleichtern — zugeb und unter Rückfluß zum Sieden erhitzte. Nach 15 Stunden wurde das unangegriffene Natrium entfernt, die Mentholatlösung mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und im Ölbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gelassen. Nach Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser wurde die erhaltene getrocknete Lösung nach dem Übertreiben des Toluols und Jodäthers schließlich in der Luftpumpe fraktioniert.

Chlor der Seitenketten aromatischer Verbindungen, z. B. des öfters erwähnten Benzylchlorids, verhält sich doch ganz wie das freie Chlor, und so kann man durch Einwirkung von Natriumacetat aromatische Chloride zum Essigsäureester des betreffenden aromatischen Alkohols gelangen. In welcher Weise dieses Verhalten technisch für die Gewinnung des o-Nitrobenzylalkohols aus Nitrotoluol verwertet wird, ergibt folgendes:

1. Ein fast unentwirrbaren Gemisch, welches das in gewöhnlicher Weise aus o-Nitrotoluol liefert, welches die Durchgangsstufe zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd hergeben soll, von dessen Gewinnungsweise an manchen Stellen dieses Buches die Rede sein wird, kann man mit Hilfe dieser alkalischen Reaktion folgender Art beikommen



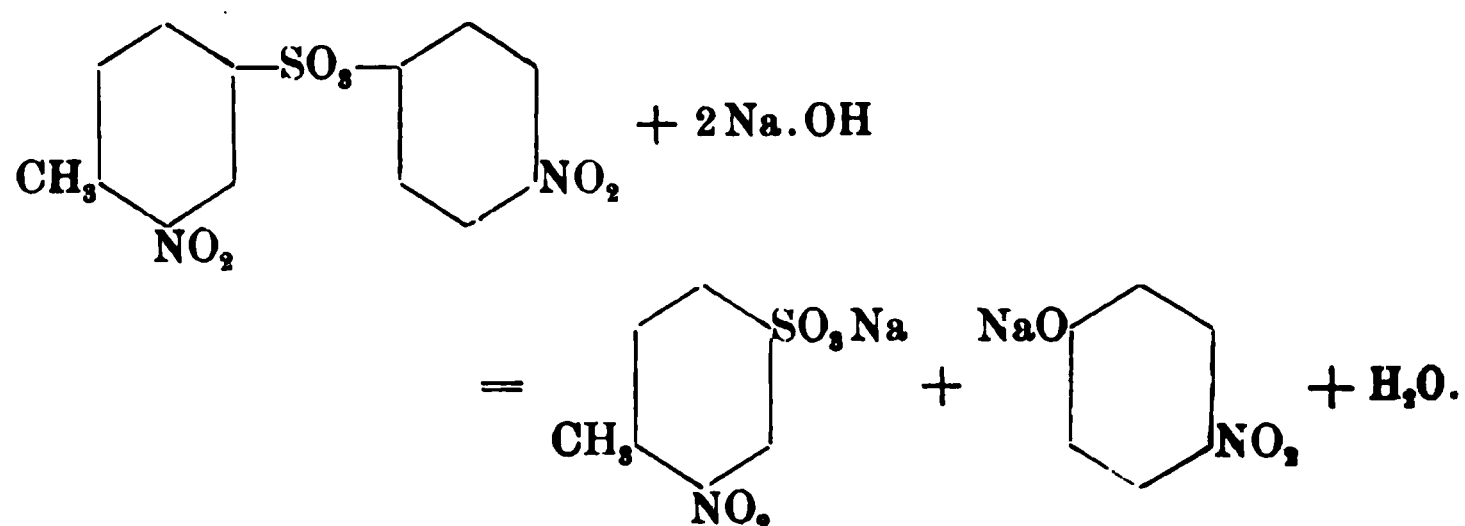
Man kocht 100 kg des Chlorierungsöles,<sup>3</sup> welches 40—50% in der Lösung chloriertes Produkt enthält, wie man es durch direktes Chlorieren von Toluol bekommt, mit 300 kg Alkohol und 25—30 kg entwässertem Natriumacetat 70—80 Stunden am Rückflusskühler. Alsdann destilliert man den Alkohol ab und treibt mit Wasserdampf unangegriffenes Nitrotoluol über, das als o-Nitrobenzylacetat als ölige nach dem Abkühlen krystallinische Masse zurückbleibt. Durch Verseifen dieses Esters kommt man zu o-Nitrobenzylalkohol, der abgepresst und hernach zum Orthonitro-

v. Ch. 2. 45. 530. — <sup>2</sup> B. 24. 3376. — <sup>3</sup> D. R.-P. 104360.

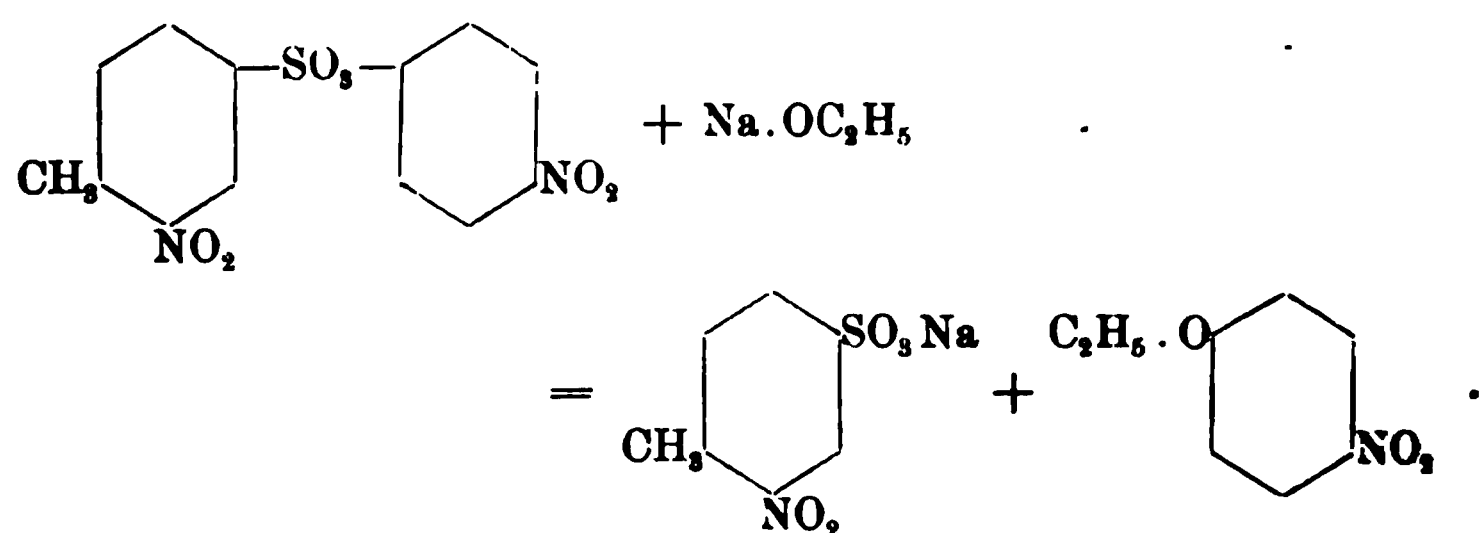
benzaldehyd oxydiert wird. Das Interesse an diesem Aldehyd beruht kanntlich auf seiner Überführung in Indigo (siehe im Kapitel „Oxyda

Bevor wir die Natriumsalze verlassen, haben wir noch die würdige Reaktion anzuführen, bei der mit der Verseifung einer Verth zugleich die Ätherifizierung ihres einen abgesprengten Teiles durchgeführt indem als Verseifungsmittel Natriumäthylat (siehe im Kapitel „Verse verwendet wird.

Wir erfahren im Kapitel „Nitrieren“, daß man zum Paranitrop am besten so kommt, daß man Nitrotoluolsulfosäurenitrophenylester stellt,<sup>1</sup> und diesen hernach mit Alkali verseift, wobei man das Natrium der Nitrosäure und des p-Nitrophenols erhält



Kocht man nun statt mit Natronlauge mit Natriumalkoholat, so tritt ebenfalls Verseifung, aber gleichzeitig Verätherung<sup>2</sup> des Phenols ein, es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß diese Methode gemeinerer Anwendung zur Herstellung nitrierter Phenole fähig ist. Den Verlauf dieser zweiten Reaktion giebt die nächste Gleichung wieder

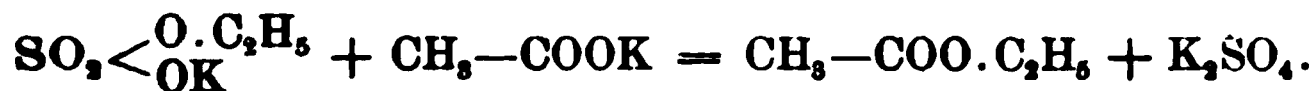


Man erhält somit an Stelle von p-Nitrophenol hier sogleich p-phenetol. Man löst dazu 2 kg metallisches Natrium in 200 kg ab Äthylalkohol und setzt 20 kg von dem Dinitroprodukt des Toluolsulf phenylesters zu. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler des man den Alkohol ab und treibt den Nitrophenoläthyläther  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2\text{.O}$  mit Wasserdampf über, während eine Lösung von o-nitrotoluolsulfos Natrium zurückbleibt.

<sup>1</sup> D. R.-P. 91314. — <sup>2</sup> D. R.-P. 95965.

### Ätherschwefelsaure Salze.

Esterbildung beim Erhitzen der Salze organischer Säuren mit ätherschwefelsauren Salzen vollzieht sich folgender Gleichung entsprechend



ätherschwefelsaures Kalium + essigsäures Kalium = Essigsäureäthylester + Kaliumsulfat

ätherschwefelsauren Kaliumsalze geben also zur Entstehung von Alkyläthern Veranlassung, sowie jodierte Kohlenwasserstoffe zur Entstehung von Alkyljodid. Da nun ätherschwefelsaure Salze sich weit billiger als jodierte Kohlenwasserstoffe stellen, werden sie in der Technik möglichst viel letzterer benutzt. Dazu kommt, daß man jetzt die Alkylschwefelsalze quantitativ aus den Alkoholen herzustellen versteht, wie wir auf Seite 573 bei den anorganischen Estern — die Alkylschwefelsäuren — erfahren werden.

Die Salze von Phenolen reagieren in derselben Weise; so stellten KILBY und BENEDICT<sup>1</sup> Resorcinäthyläther dar, indem sie 200 g Resorcin, 10 g Ätzkali und 800 g Äthylschwefelsaures Kalium nebst so viel Alkohol, die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annahm, einige Tage am Wasserbade kochten.

ASIWETZ und HABERMANN<sup>2</sup> erhielten den Monomethyläther des Hydrochinon,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , so, daß sie 10 g Hydrochinon, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 6 g Ätzkali nach gutem Durchmischen durch 6 Stunden auf 170° erhitzten. Als HABERMANN<sup>3</sup> aber nach derselben Methode die Darstellung der molekularen Gewichtsverhältnisse den Diäthylalizarin darstellen wollte, war die Ausbeute sehr schlecht.

### Ätherphosphorsäure.

Darstellung der ätherschwefelsauren Salze in der aliphatischen Reihe macht keine Schwierigkeiten mehr, wie wir also auf Seite 573 bei der Äthylschwefelsäure sehen werden. Anders liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe. Ganz im Gegensatz zum Äthylschwefelsauren Kalium  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ist das phenylschwefelsaure Kalium  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  recht unbequem darzustellen, und diese Schwierigkeit wächst mit dem zunehmenden komplizieren der Ausgangsphenole, wie wir auf Seite 575 sehen werden. Die Einwirkung der Schwefelsäure, die bei den aliphatischen Alkoholen zur Alkylschwefelsäure führt, liefert ja bei aromatischen Körpern Sulfosäuren, führt also zu  $\text{I} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$  phenolsulfosauren Kalium, statt zum phenylschwefelsauren Kalium.

Man hat SCHULTZE die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Phosphor mit Salicylsäure die Salicylphosphorsäure giebt, welche ihrerseits

<sup>1</sup> *Ch.* 1. 91. — <sup>2</sup> *Ann.* 177. 340. — <sup>3</sup> *M. Ch.* 5. 228.



mit Alkoholen oder Phenolen erhitzt, Salicylsäureester nebst regenerierter Phosphorsäure liefert. Die Darstellung der Salicylphosphorsäure findet auf Seite 570. Sicher ist, daß Phosphorsäure sich nicht direkt an den Kern nach Art der Sulfogruppe anlagert. Ob das Verfahren, abgesehen von der Saloldarstellung, weitere Verwendung finden wird, ist wohl schwer zu sagen. Bei der Salicylsäure tritt also die Phosphorsäure mit ihrem Rest an die Stelle des Hydroxyls in der Karboxylgruppe.

Da somit Phosphorsäure nicht nach Art von Schwefelsäure auf den Benzolkern als solchen einzuwirken vermag, und sie in der Salicylsäure in die Karboxylgruppe geht, und so Salicylmetaphosphorsäure<sup>1</sup> bildet, kann sie auch der Estergewinnung aus aromatischen Oxyssäuren dienen, ja mag hierfür besonders verwendbar sein.

So kommt SCHULTZE<sup>2</sup> auf diesem Wege folgender Art zu Salicylsäureestern. Wird Salicylmetaphosphorsäure in Weingeist gelöst und kurze Zeit stehen gelassen, so tritt schon in der Kälte der Geruch nach Äthylsalicylat ein. Ebenso verhält es sich mit Methylalkohol. Aber nicht nur die Alkohole der aliphatischen Reihe reagieren in dieser Weise, sondern auch die primären und tertiären Alkohole der Benzolreihe, als welche letztere man doch die Hydroxyderivate des Benzols, Naphtalins betrachten kann. Sind diese Alkohole fest oder leicht schmelzbar, so lösen sie die Salicylmetaphosphorsäure in der Kälte oder beim Erwärmen auf. Die so erhaltene anfangs klare Lösung trübt sich bei fortschreitender Temperaturzunahme, und bei 140–150° scheidet sich die Lösung in zwei Schichten, von denen die obere der Ester, die untere die bei der Reaktion entstandene Phosphorsäure enthält.

Man erhitzt z. B. auf 140–150° Lösungen bzw. bei festen Alkoholen Gemische aus 80 kg Salicylmetaphosphorsäure mit 12 kg Methylalkohol, 17 kg Äthylalkohol, 39 kg Benzylalkohol, 35 kg Phenol, 53 kg Naphtalol in Luft- oder Ölbade, und rührt, bis die Lösung der Salicylmetaphosphorsäure erfolgt ist.

Auch bei einem Überschuss an Hydroxyderivat verläuft die Reaktion im Sinne der Esterbildung, wenn die Temperatur unter 155° gehalten wird.

Zur Isolierung des Esters trennt man die entstandene Esterschicht von der Phosphorsäureschicht, wäscht mit Sodalösung und Wasser, entfernt, wenn es nötig ist, einen etwaigen Überschuss des Alkohols durch Wasserdampfdestillation, wobei das erste Destillat gesondert aufgefangen werden soll, weil später etwas Ester mit übergeht. Alsdann destilliert man den Ester oder bzw. krystallisiert man ihn um.

### Dimethylsulfat.

Daß das Dimethylsulfat  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  nach Art der Halogenalkyle reagiert, ist lange bekannt. Die Reaktion hat aber erst Bedeutung dadurch erhalten, daß das Dimethylsulfat seit kurzer Zeit leicht zugänglich geworden ist. Da es wird in guter Ausbeute erhalten, wenn Methylalkohol mit rauchender Schwefelsäure im Vakuum<sup>3</sup> destilliert wird. Zum Beispiel werden 400 Te

<sup>1</sup> D. R.-P. 75830. — <sup>2</sup> D. R.-P. 85565. — <sup>3</sup> Franz. Brev. 287572. (1899.)

nde Schwefelsäure von 25% SO<sub>3</sub>-Gehalt unter gutem Rühren mit der  
ht mit 100 Teilen Methylalkohol gemischt, daß dabei die Temperatur  
über 30—40° steigt, worauf das Reaktionsgemisch im Vakuum bei  
n destilliert wird. Das Destillat wird mit verdünnter Sodalösung ge-  
en, und zu seiner völligen Reinigung nochmals im Vakuum übergetrieben.

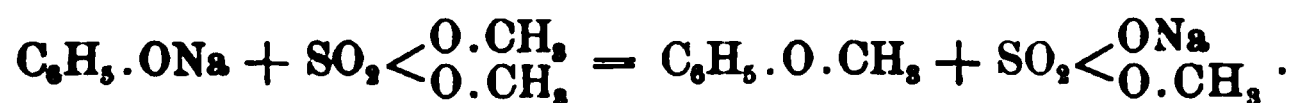
Nach ULLMANN und WERNER<sup>1</sup> vermag Dimethylsulfat in allen Fällen  
Jodmethyl zu ersetzen, reagiert aber meistens noch bedeutend rascher  
besser als dieses. Sein hoher Siedepunkt (187°) gestattet die Ausführung  
Methylierung immer in offenen Gefäßen, die Anwendung von Druckröhren,  
Klaven u. s. w. wird also vollständig vermieden. Zudem verläuft die  
Methylierung infolge der großen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des  
Dimethylsulfats äußerst rasch und in den meisten Fällen quantitativ.

Wenn es auch bisher nur zur Darstellung von Phenolmethylethern und  
Methylierung von Amingruppen gedient hat, bei denen wir die Art seiner  
Nutzung aus den sich anschließenden Mitteilungen, die den nötigen Anhalt  
seiner Verwendung geben sollen, ersehen, so wird es doch auch für  
andere Methylierungszwecke sehr brauchbar sein.

Primäre aromatische Amine, wie Anilin z. B., reagieren mit Dimethyl-  
sulfat in ätherischer Lösung derart, daß 2 Mol. Anilin sich mit 1 Mol. Di-  
methylsulfat verbinden, indem methylschwefelsaures Anilin



crystallinischer Niederschlag ausfällt, während das gebildete Monomethyl-  
sulfat, gemengt mit Spuren von Anilin und Dimethylanilin, sich in der  
ätherischen Lösung befindet. Die Alkylierung kann aber auch leicht bis zur  
Methylierung der tertiären Base getrieben werden. m-Nitroanilin z. B. kann äußerst  
leicht und in vorzüglicher Ausbeute in m-Nitrodimethylanilin übergeführt werden.  
Auf dieselbe Art und Weise, wie Phenole nach der SCHOTTEN-BAUMANN-  
Methode benzoylet werden, kann man dieselben mittels Dimethylsulfat  
alkylieren. Durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung  
mit der berechneten Menge Dimethylsulfat wird eine fast quanti-  
tative Methylierung bewirkt.



Wie sehr es das Arbeiten zu vereinfachen vermag, ergibt sich z. B. aus  
Beispielen: Durch GRIMAU<sup>2</sup> war festgestellt worden, daß aus Morphin durch  
Umwandeln mit Jodmethyl und Natriumalkoholat Kodein entsteht, und letzteres  
ebenfalls als Methylether des Morphins, das eine phenolische Hydroxylgruppe  
enthält, aufzufassen ist. Durch KNOLL<sup>3</sup> wurde das Verfahren technisch so  
gestaltet, daß zur Darstellung von Methyl- oder Äthylmorphin Morphin  
mit Morphinalkali mit methyl- oder äthylschwefelsauren Salzen erwärmt  
wird. Diese Umsetzung unter Bildung von Methyl- bzw. Äthylmorphin  
geht sowohl in wässriger als auch alkoholischer Lösung, und beim Arbeiten  
unter Druck wie auch ohne Druck. Um das Methylmorphin darzustellen,

<sup>1</sup> B. 33. 2476. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 5. 27. 278 (1881). — <sup>3</sup> D. R.-P. 39887 (1886).

löst man 1 Teil Morphin in 2 Teilen 90prozentigem Alkohol unter Zusatz soviel Kali- oder Natronlauge, daß alles Morphin in Lösung geht, versetzt Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium oder Natrium in berechneter überschüssiger Menge und erhitzt 2 Stunden im Wasserbade am Rückkühler, wobei die Kodeinbildung sich unter Bräunung und Trübung der Flüssigkeit vollzieht. Ganz analog erfolgt die Darstellung des Äthylmorphins.

Aus späteren Mitteilungen<sup>1</sup> ergibt sich, daß diese Reaktion aber glatt verläuft, sondern beträchtliche Mengen Morphin unverändert. Nun hat v. PECHMANN<sup>2</sup> bei seinen Arbeiten über das Diazomethan gefunden, daß es zu Methylierungen verwendbar ist, und Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen in ihre Ester bzw. Äther verwandelt, wobei die Reaktion Phenol nach folgender Gleichung verläuft:



Sie vollzieht sich in verdünnter ätherischer Lösung schon in der Kälte.

Dieses Verfahren läßt sich auf das Morphin übertragen, und werden die Ausbeuten an Kodein fast quantitativ. Seine Ausführung gestaltet sich derart, daß man zu einer kühl gehaltenen ätherischen Diazomethanlösung, deren Gehalt eventuell durch Titration mittels Jod festzustellen ist, die äquimolekulare Menge Morphin in feingepulvertem Zustande besser in absolut methyl- oder äthylalkoholischer Lösung fließen läßt. Sobald unter Stickstoffentwicklung Entfärbung eingetreten ist, wird das Lösungsmittel entfernt, und das hinterbleibende Kodein, welches, wenn nicht von selbst, Anreiben mit verdünntem Alkali sofort fest wird, völlig gereinigt.

Eine Verbesserung dieser Methode wurde dann noch dadurch zu erreichen gesucht, daß das Diazomethan gar nicht erst als solches isoliert werden braucht, daß man vielmehr seine Bildung<sup>3</sup> und die Methylierung Morphins in einer Operation vereinigt, indem man in ein durch Zusatz berechneten Menge Nitrosomethylurethan (als den Lieferanten für das Diazomethan) zu einer Lösung von Morphin erhaltenes Gemisch langsam in Alkalilösung, z. B. wässrige oder alkoholische Kalilauge, einlaufen läßt. Die Reaktion vollzieht sich dabei offenbar in der Weise, daß das durch die Wirkung des Alkalis auf das Nitrosomethylurethan frei werdende Diazomethan in statu nascendi mit dem Morphin in Reaktion tritt. Zum Beispiel werden 285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan in 1000 g Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Umrühren langsam eine Lösung von 50 g Ätzkali in 800 g Methylalkohol fließen. Nachdem alles Kali gegeben ist, wird der Methylalkohol abdestilliert, und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Beim Verdunsten der Benzollösung bleibt das Kodein in krystallinischer Form zurück.

MERCK<sup>4</sup> hat hernach gefunden, daß die leicht eine Alkylgruppe abgebenden neutralen Schwefelsäureester zur Darstellung aliphatischer Morphinäther besonders geeignet sind, und daß die damit erzielten Effekte an Leichtigkeit der Reaktion und vorzüglicher Ausbeute nichts zu wünschen übrig lassen, somit die Dimethylsulfatmethode wohl auch der Darstellung des Kodeins mittels des Diazomethans überlegen ist. Der Vorteil des Verfahrens geht

<sup>1</sup> D. R.-P. 92789 (1896). — <sup>2</sup> B. 28. 1624. — <sup>3</sup> D. R.-P. 95644 (1897).

<sup>4</sup> D. R.-P. 102634 (1898).

der Anwendung des methylschwefelsauren Kaliums besteht darin, daß keine Bräunung oder Trübung der Flüssigkeit eintritt, und der Verlauf Prozesses ein durchaus glatter ist. Bei einer Substanz wie Morphin, Alkalisalze oder alkalische Lösungen so leicht Zersetzungen preisgegeben bedeutet diese Bräunung beim Kochen mit ätherschwefelsaurem Salz eine unbedenkliche Erscheinung. Im direkten Gegensatze dazu tritt bei Ver-  
 lung von Dimethylsulfat keinerlei Bräunung, also keine Bildung von Zer-  
 gangsprodukten ein. Kommt Dimethylsulfat zu der alkoholischen Morphin-  
 lösung, so beginnt die Reaktion sofort, und wird durch schwaches  
 Erwärmen, ohne daß letzteres aber absolut erforderlich wäre, alsbald beendet.  
 Methylschwefelsaures Alkali scheidet sich aus, und in der klaren Lösung be-  
 steht sich das Kodein neben etwaigem unverändertem Morphin. Man arbeitet  
 so, daß man 100 Teile Morphin mit 8,5 Teilen metallischem Natrium  
 1700 Teilen Alkohol löst, und 41,6 Teile Dimethylsulfat zufügt. Die  
 Mischung wird bis zur beendeten Reaktion gerührt oder geschüttelt bezw.  
 durch schwaches vorsichtiges Erwärmen rascher umgesetzt.

Aus dieser in historischer Folge wiedergegebenen Entwicklung der Dar-  
 stellung des Kodeins aus Morphin sehen wir erstens ihre Schwierigkeit an,  
 die sogar zum Diazomethan als Methylierungsmittel greifen ließ, und  
 zweitens die völlige Überwindung dieser Schwierigkeit durch die Auffindung  
 der Leichtzugänglichkeit des Dimethylsulfats.

## Ester anorganischer Säuren.

### a) Borsäure- und Arsensäure.

Die Ester der Borsäure und Arsensäure haben in neuerer Zeit eine  
 sehr merkwürdige Verwendung bei Arbeiten in der Alizarinreihe gefunden.  
 behandelt man z. B. Anthrachinon in bestimmter Weise mit Schwefelsäure,  
 wird es oxydiert. Es bilden sich Oxyderivate. Setzt man aber bei dieser  
 Oxydation Borsäure<sup>1</sup> oder Arsensäure<sup>2</sup> zu, worüber wir Ausführliches im  
 Kapitel „Oxydation“ finden, so werden die Hydroxylgruppen im Entstehungs-  
 momente von ihnen esterifiziert. Da nun diese Borsäureester und Arsen-  
 säureester in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auch bei den höchsten  
 Temperaturen beständig sind, so werden die sonst so leicht angreifbaren, sich  
 bei der Oxydation bildenden Polyoxyanthrachinone sowie auch ihre Amido-  
 derivate in dieser esterifizierten Form vor den zerstörenden Eingriffen der  
 konzentrierten Agentien, also erstens der konzentrierten Schwefelsäure, und  
 zweitens, wenn man von nitrierten Alizarinderivaten ausgeht, vor dem Sauer-  
 stoff intakt gebliebener Nitrogruppen<sup>3</sup> geschützt.

Daß hierbei wirklich Esterbildung eintritt, folgt daraus, daß, wenn man  
 B. in eine Lösung von Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure Borsäure  
 trägt, und sofort eine Probe der Lösung durch weiter zugesetzte kon-  
 zentrierte Schwefelsäure verdünnt, nicht mehr die bräunlich rote Farbe einer  
 behandelten borsäurefreien Alizarinlösung, sondern eine violette Färbung  
 eintritt (siehe also im Kapitel „Oxydation“).

<sup>1</sup> D. R.-P. 74562. — <sup>2</sup> D. R.-P. 74593. — <sup>3</sup> D. R.-P. 79768.

Häufig haben wir im vorangehenden schon darauf hingewiesen, welchem Interesse es für den glatten Verlauf von Reaktionen ist, bewegliche Wasserstoffatome, die sich an der Reaktion nicht weiter beteiligen sollen und das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist wohl das allerbeweglichste, wenn es irgend zugänglich ist, festzulegen. Hier haben wir ein Beispiel dafür, daß sich das selbst noch bei Temperaturen von 300° ermöglicht und bewährt.

### b) Metaphosphorsäure.

Zur Darstellung der Salicylmetaphosphorsäure, die wegen ihrer weitestgehenden Verwendbarkeit zur Gewinnung von Estern der Salicylsäure (siehe Seite 575) von besonderem Interesse ist, mischt man nach SCHULTZE<sup>1</sup> in einem mit Rührwerk versehenen Kessel 150 kg Salicylsäure und 78 kg käufliches Phosphorpentoxyd. Darauf wird durch gelindes Anheizen die Reaktion geleitet. Die Temperatur steigt durch die Reaktionswärme auf 65°. Man operiert in einem Luftbade (doppelwandigem Kessel) oder einem Ölbade, vorteilhaft in einer Kohlensäureatmosphäre unter schwachem Druck. Bei dieser Temperatur erhält man sodann 2 Stunden auf 90°. Bei zu hoher Temperatur verharzt so ziemlich alles. Danach hat sich eine dickflüssige gelbe Masse gebildet, welche beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Sie enthält als Hauptprodukt die Salicylmetaphosphorsäure. Zur Isolierung wird das Reaktionsprodukt mit möglichst alkoholfreiem Chloroform zweimal zur Entfernung von etwas Harz ausgekocht. Zurück bleibt dann die in diesem Lösungsmittel unlösliche Salicylmetaphosphorsäure. (Behandelt man aber Salicylsäure mit Phosphorpentoxyd z. B. bei Gegenwart von Xylol, so erhält man weder eine neue Säure noch das Harz, sondern Salicylid und Polysalicylid.)

Die wässerigen Lösungen der Salicylmetaphosphorsäure, die in kaltem Wasser sehr löslich ist, zersetzen sich beim Kochen sofort, allmählich beim Stehen in die Komponenten.

Nach den Angaben SCHULTZES tritt also der Rest der Metaphosphorsäure an die Stelle des Hydroxyls in der Karboxylgruppe der Salicylsäure, wonach sich in diesem Falle dieses Hydroxyl wie das eines Alkohols verhält, obgleich nebenbei in der Salicylsäure ein zweites alkoholisches Hydroxyl vorhanden ist. Jedenfalls ist danach die Salicylmetaphosphorsäure in ihrer Konstitution ganz verschieden von den sonst bekannten Ätherschwefelsäuren, auch von der Salicylschwefelsäure, deren Darstellung in Form ihres Kaliumsalzes wir Seite 575 finden, gehört danach auch kaum als solche an diese Stelle, sondern nur als Durchgangsstadium für die Esterbildung. Eine nähere Aufklärung dieser Verbindung wäre jedenfalls von großem Werte. Wenn sie nur das erst aufgefundene Glied solcher Verbindungen mit Phosphor sein, sollten also entsprechende Verbindungen auch von anderen Säuren erhalten sein, so könnte diese Methode der Estergewinnung über die Salicylphosphate größeres Interesse gewinnen, und zweitens ist ja nicht ausgeschlossen, daß diese Verbindungen von so merkwürdiger Konstitution noch zu Umsetzungen ganz anderer Art verwendbar wären.

<sup>1</sup> D. R.-P. 75830.

## c) Salpetersäure.

Nach HAY<sup>1</sup> soll die beste Darstellung des Glycerintrinitrats (Nitroglycerin)  $C_3H_5(NO_2)_3$  die sein, daß man eine Mischung von 30 g rauchender Salpetersäure und 60 g konzentrierter Schwefelsäure auf 10 g Glycerin läßt. Zu Beginn des Eintröpfelns des Glycerins muß die Temperatur Säuregemisches 0° betragen, die während des Prozesses nicht über 10° darf. Man scheidet das Nitroglycerin aus dem Gemisch durch Einleiten in Wasser ab. Die Ausbeute ist dann 234% statt der theoretischen

So außerordentlich viel auch in Rücksicht auf die Sprengstoffe die Nitrateester von mehrwertigen Alkoholen und Kohlehydraten hergestellt sind, eine zusammenhängende wissenschaftliche Durcharbeitung der besten Darstellungsmethode und der entstehenden Körper haben erst L. und LENZE<sup>2</sup> im Jahre 1898 veröffentlicht.

Sie haben die verschiedenartigsten Repräsentanten der Zuckergruppe in Nitrateester übergeführt, die entstandenen Ester sorgfältig gereinigt und genau untersucht.

Im allgemeinen verfahren sie so, daß die möglichst reine, trockene feinste Substanz in auf 0° abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 gelöst und so gelöst wurde. Hierauf ward tropfenweise kalte konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu der durch Eiswasser gegebenen salpetersauren Lösung zugegeben. Dabei entsteht nach einiger Zeit, bei einigen Zuckern rascher, bei anderen langsamer, Trübung und Abscheidung von Öltröpfen oder zuweilen, z. B. bei der Rhamnose, eines festen Niederschlages. In der Regel wurden auf 1 g des Zuckers 10 ccm Salpetersäure und 20 ccm Schwefelsäure verwendet. Nach Zusatz der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben und hier zur völligen Abtrennung des Nitrierproduktes von dem Säuregemisch, wenn es einige Zeit ruhig stehen gelassen. In der Regel waren die Lösungen farblos, zuweilen, wie bei Nitrierung der Ketosen, durch Stickoxyd schwach gelb gefärbt. Nach Abscheidung aus der Säure wurden die Produkte mittels viel Eiswasser rasch abgespült, dann in einen Mörser überführt und unter Durchkneten bei fortwährendem Wechsel des Eiswassers öfters gewaschen, bis die saure Reaktion fast völlig verschwunden war. Die Produkte wurden dabei meist fest und zerreiblich. Einige blieben auch bei ähnlicher Temperatur fest, so daß sie auf Thon getrocknet und dann in Umkrystallisieren aus Alkohol weiter verarbeitet werden konnten, andere wurden, sobald die Temperatur des Wassers über den Nullpunkt stieg, weich, zähe, sirupartig; sie mußten direkt aus dem Mörser in Alkohol genommen und aus der Lösung fraktioniert abgeschieden werden. Teilweise wurden sie direkt krystallisiert erhalten, teilweise schieden sie sich als wasserlösliche ölige Produkte ab, die erst nach mehrmaligem Fraktionieren und kurzem Stehen erstarrten. Die Mehrzahl der Nitrierungsprodukte wurde so krystallisiert erhalten, einige nur in charakteristischen traubenartigen Aggregaten, die ein krystallinisches Aussehen haben, aber bei näherer Prüfung sich

<sup>1</sup> J. B. 1885. 1175. — <sup>2</sup> B. 31. 69.



als amorph erwiesen. Die Produkte aus Glukose und Xylose konnten zahlreicher Bemühungen nur als in der Kälte feste, zerreibliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, fadenziehende Massen erhalten werden.

Im allgemeinen sind die so hergestellten Salpetersäureester in Aceton, Eisessig, Alkohol (wenigstens in der Siedehitze), unlöslich in Wasser und Ligroin. Konzentrierte Salpetersäure löst sie leicht, konzentrierte Schwefelsäure fällt sie aus der Lösung meist ölarartig wieder aus. In verdünnter Salzsäure sind sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen Zersetzung unter Chlorentwicklung ein, bei den Monosacchariden noch leichter, als bei den Disacchariden. Durch Kochen mit Wasser werden sie allmählich unter Abspaltung von Stickstoffoxyden zersetzt und so lang in Lösung gebracht. Alkalien zersetzen die Ester leicht unter Bildung stickstoffärmeren oder stickstofffreien Produkten. Die Nitrierung wird durch Erhitzen leicht FEHLINGSche Lösung in der Wärme, sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen setzen sie sich unter Aufschäumen und Entwicklung gelber Dämpfe zwischen 120—140°, vereinzelt auch bei noch höherer Temperatur, bei raschem Erhitzen unter Explosion. Auch bei langandauerndem Erwärmen bei 50° und weilen auch beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht setzen sich Zuckernitrate, wenn auch verschieden rasch.

Als sie Stärke auf gleiche Weise behandelten, bekamen sie ein Nitrat. Auch auf Cellulose, also zur Herstellung von Schießbaumwolle ist die Methode gut anwendbar. Sie ist eben für alle die Alkohole und alkoholische Gruppen enthaltenden aliphatischen Körper verwendbar, die genügend widerstandsfähig gegenüber dem Gemisch der Salpetersäure und Schwefelsäure sind.

#### d) Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure bringt man für Zwecke der Esterbildung am besten in statu nascendi zur Anwendung. So ist nach WITT<sup>1</sup> der einfachste Weg für die Darstellung von Äthyl-Isobutyl- und Amylnitrit folgender: Man versetzt eine verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr als der theoretischen Menge des Alkohols und läßt in der Kälte verdünnte Salpetersäure zufließen. Äthylnitrit entweicht bei der Reaktion als Gas, welches gewaschen, getrocknet und durch Kälte verdichtet wird. Die höheren Homologen scheiden sich als ölige Schichten ab, welche, abgehoben und rektifiziert, das betriebsfähige Nitrit sofort rein in fast quantitativer Ausbeute liefern.

Nach BAEYER und VILLIGER<sup>2</sup> erfolgt diese Esterifikation auch in verdünnter, wässriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung. Am auffallendsten ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässerige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit.



Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm und 25 g 30prozentiger Schwefelsäure gemischt und unter Kühlung in

<sup>1</sup> B. 19. 915. — <sup>2</sup> B. 34. 755.



mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm tropfenweise versetzt. Das gebildete Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser entsäuert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Unter 35 mm Druck ging fast alles bei 80—83° über. Das Benzyl- ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem spezifischen Nitrit- aber im Gegensatz z. B. zum Amylnitrit, ohne jede Reizwirkung auf die Nase und Augenschleimhaut. Es zersetzt sich beim Aufbewahren sehr leicht. Schon nach 2 Tagen hatte sich die Flüssigkeit grün gefärbt, sie zersetzt sich dann durch Wasserabscheidung unter Entwicklung salpetriger Säure. Hierbei entsteht in reichlicher Menge Benzaldehyd. Ein Zusatz von Natriumazetat erhöht die Beständigkeit, wie auch bei den anderen Alkyl- nitriten.

#### e) Schwefelsäure.

Die Darstellung des Dimethylsulfats besprachen wir bereits. Wir wollen nun zuerst die Darstellung der alkylschwefelsauren Salze kennen lernen, und die aromatischen Schwefelsäuren reihen, und mit gemischten Estern arbeiten.

Bei der Verwendung des Dimethylsulfats und der ätherschwefelsauren zur Esterdarstellung hörten wir schon von der außerordentlichen Verunreinigung, die ihre Gewinnung in den letzten Jahren erfahren hat. Die Darstellung der Ätherschwefelsäuren erfolgte bis zur Auffindung des folgenden Verfahrens durch MERCK teilweise durch Erwärmen von Alkoholen mit konzentrierter Schwefelsäure, wie beim Methyl- und Äthylprodukt auf dem Wasserbade, oder bei den höheren Homologen durch Einwirkung von Chlor- schwefelsäure  $\text{SO}_2 \text{ < } \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  auf diese höheren Homologen. Letztere Homologen können nämlich mittels Schwefelsäure allein nicht erhalten werden, weil die Mischung von Schwefelsäure und den höheren Alkoholen sich unter Selbst- zersetzung, Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Kohlen- stoffen der Ölgasreihe zersetzt.

Selbst bei den Ätherschwefelsäuren des Methyl- und Äthylalkohols, so wie die Arbeiten auch darüber vorliegen, war die Bildung keine quantitative, die höheren Homologen sind der schlechten Ausbeuten halber geradezu unzugängliche Körper gewesen.

Das Verfahren,<sup>1</sup> nach welchem man aber jetzt sämtliche Ätherschwefel- säuren der Fettreihe in theoretischer Ausbeute erhält, beruht auf der Einwirkung von Schwefeltrioxyd in der Kälte auf die in wenig Schwefelsäure gelösten Alkohole. Hierbei findet erstens absolut vollständige Überführung der Alko- hole in die Ätherschwefelsäuren statt, und zweitens tritt bei den höheren Homologen keine Spur von Zersetzung und Bildung von schwefliger Säure ein. Es wird daher bei geeignetem Weiterarbeiten die geradezu theoretische Aus- beute erhalten. Die Ausführung des Verfahrens ist z. B. folgende:

90 Teile Amylalkohol werden unter Eiskühlung mit 100 Teilen kon- zentrierter Schwefelsäure in einem Rührkessel gemischt und dann unter fort- wärendem Kühlen 100 Teile 80prozentiges Oleum (rauchende Schwefelsäure 80% Anhydridgehalt) langsam eingetragen, so daß keine Temperatur-

<sup>1</sup> D. R.-P. 77278.

erhöhung eintritt. Alsdann läßt man die Mischung unter Wasser 12 Stunden stehen. Es tritt hierbei keinerlei Zersetzung ein. Die Schmelze wird nun auf Eis gegossen und mit Wasser verdünnt. Man erhält eine klare fast farblose Lösung. Diese wird kalt mit Kreide oder Kalkmilch versetzt, filtriert, das Filtrat mit Soda in das Natriumsalz übergeführt, die Lösung alsdann im Vakuum zur Trockne gedampft. Letzteres ist geeignet, um ein absolut reines Produkt und eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Das so erhaltene Produkt bildet eine fettglänzende, völlig geruchlose Krystallmasse. Aus obiger Menge Amylalkohol werden 200 g amylschwefelsaures Natrium  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$  erhalten, eine Ausbeute, die der theoretischen gleichkommt.

Man kann auch, ohne daß das Resultat wesentlich beeinflusst wird, den mit Eis gekühlten Alkohol eine bedeutend verdünntere rauchende Schwefelsäure einfließen lassen, z. B. 400 Teile Oleum von 20% Anhydridgehalt.

Zur Gewinnung aromatischer Ätherschwefelsäuren ist von BAUMANN<sup>1</sup> Kaliumpyrosulfat empfohlen worden, das bis heute das einzige hierzu brauchbare Reagens geblieben ist.

Bei der Reaktion hängt alles von seiner Beschaffenheit ab. Vorher hat sich oft überzeugt, daß die Handelssorten fast nie für diesen Zweck brauchen sind. Es will ihm deshalb am richtigsten scheinen, daß man das pyroschwefelsaure Kalium für diesen Zweck selbst bereitet. Dann fährt man so, daß man eine gewogene Menge Kaliumbisulfat in einem Platintiegel so lange erhitzt, bis die öfters kontrollierte Gewichtsabnahme den guten Übergang des Inhalts ins Pyrosulfat anzeigt. Auch HEYMANN und KÖNIG<sup>2</sup> müssen schlechte Erfahrungen mit dem Pyrosulfat gemacht haben. Sie geben als charakteristische Reaktion, welche es leicht vom sauren schwefelsauren Kalium zu unterscheiden gestattet, an, daß man es nach BAUMANNS<sup>1</sup> ausführlich folgender Methode mit 1—2 g p-Kresol im Reagenzglas erwärmt, worauf sich bereits etwas von dem verhältnismäßig beständigen und in 50prozentigen Alkohol schwer löslichen p-kresylschwefelsaurem Kalium bildet haben muß, falls es brauchbar sein soll.

BAUMANN verfährt zur Darstellung des phenylschwefelsauren Kaliums

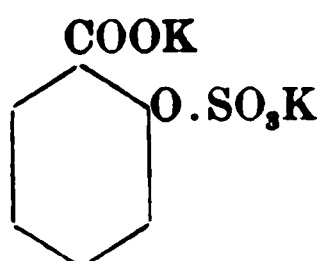


folgendermaßen:

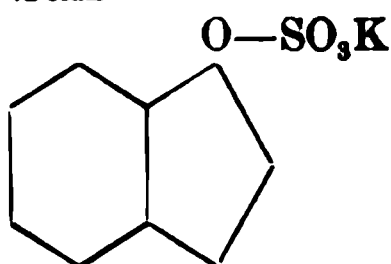
100 Teile Phenol werden mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und 80–90 Teilen Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Sobald die Mischung auf 60–70° erkaltet ist, werden 125 Teile feingepulvertes Kaliumpyrosulfat allmählich in dieselbe eingetragen. Nachdem die Mischung unter häufigem Schütteln 8–10 Stunden bei 60–70°, über welche Temperatur man nicht hinausgehen darf, erhalten ist, ist die Reaktion im wesentlichen vollendet. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol 95% extrahiert und heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei phenylschwefelsauren Kaliums. Die Ausbeute beträgt 25–30% von der Menge des angewandten Phenols an diesem leicht zersetzlichen Salz.

<sup>1</sup> B. 11. 1907 und Z. 2. 337. — <sup>2</sup> B. 19. 3305.

Auf dieselbe Art kommt man zu den Ätherschwefelsäuren der Oxysäuren. Löst z. B. 10 Teile Salicylsäure mit 8 Teilen Ätzkali in ca. 25 Teilen Äther und setzt unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln allmählich gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmählich zu. Nach einigen Minuten wird die Masse mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90% extrahiert, und das Filtrat giebt nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Äther eine dicke Flüssigkeit, die das gesuchte Salz enthält. Sie ist in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und mit absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das salicylätherschwefelsaure Kalium



Als v. BAEYER<sup>1</sup> eine konzentrierte Lösung von Indoxyl in Kalilauge mit pyroschwefelsaurem Kalium behandelte, erhielt er nach dem Abfiltrieren aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigos eine farblose Flüssigkeit, die alle Eigenschaften einer Lösung von indoxylschwefelsaurem Kalium besaß. Doch stellte er dieses Salz



in fester Form dar. In Krystallen ist es zuerst im Jahre 1880 aus dem Harn von Hunden, nach Verfüttern von Indol,<sup>2</sup> erhalten worden. Die indigoblaue Substanz, die bekanntlich in jedem Harn — auch im menschlichen — spurenweise vorkommt (siehe die Anmerkung Seite 13), über die man nichts näheres wußte, hatte, bis sie als dieses Kaliumsalz erkannt wurde, die Phantasienamen Indikan geführt. Das indoxylschwefelsaure Kalium krystallisiert außerordentlich schwer. Auch THESEN,<sup>3</sup> der es 1893 nicht aus dem Harn u. s. w., sondern aus der Phenylglycin-o-karbonsäure mittels pyroschwefelsaurem Kalium dargestellt hat, konnte, trotzdem er also von einem weit anderen Produkt ausging, das Salz nur mit großer Mühe krystallisiert erhalten.

Auch er sagt, daß eine notwendige Bedingung für das Gelingen dieser Methode die völlige Reinheit des pyroschwefelsauren Kaliums ist, daß es nur neutrales noch saures schwefelsaures Kalium enthalten darf. Viele Versuche selbst mit dem besten pyroschwefelsauren Kalium sind ihm aber mißlungen, ohne daß er den Grund ermitteln konnte, und die Ausbeute an indigogebender Substanz, das ist also an indoxylschwefelsaurem Kalium, war stets so klein, daß immer nur viele Schmelzen zusammen ein wenig krystallisiertes indoxylschwefelsaures Kalium gaben.

Zu neutralen Schwefelsäureestern wird man, abgesehen von der bereits gesprochenen Darstellung des Dimethylsulfats, mittels Silbersulfat kommen.

<sup>1</sup> B. 14. 1745. — <sup>2</sup> Z. 3. 256. — <sup>3</sup> Z. 23. 25.

So stellte STEMPNEWSKI<sup>1</sup> aus ihm und Jodäthyl den Schwefelsäureester  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  dar.

Die Gewinnung neutraler Schwefelsäureester ist ORLOWSKI<sup>2</sup> auch auf anderem Wege gelungen. Er giebt an, daß er durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_2\text{HCl}$  auf Phenol den Schwefelsäurediphenylester  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  erhalten hat. Dieser Ester zersetzt sich aber bereits beim Zusammenbringen mit Wasser. Dagegen sind gemischte Schwefelsäureester,<sup>3</sup> wie ein Austausch eines Phenolrestes in solchen Estern gegen einen Alkohol erhalten werden, durch Wasser nicht zersetzlich. Zu ihrer Darstellung kann nun statt vom Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  von Alkylschwefelsäurechlorid wie  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  aus; z. B. werden 124 Teile Guajakol mit 40 Teilen Natron und 300 Teilen Wasser in Lösung gebracht. Zur gekühlten Lösung werden unter kräftigem Rühren 145 Teile Äthylschwefelsäurechlorid zugegeben. Alsdann wird noch einige Zeit gerührt und das schwere Äthylschwefelsäureguajakolester von der Salzlauge getrennt. Ersteres wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mit Wasserdampf überdestilliert. Der so erhaltene Äthylschwefelsäureguajakolester

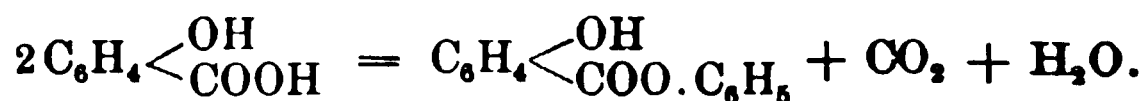


stellt ein Öl vor, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und bei 200° bei geringer Zersetzung siedet. Das Verfahren erwies sich auch als mit anderen Phenolen wie Isoeugenol, sowie Butyl-Amylschwefelsäurechlorid u. a. w. anwendbar. In Gegenwart von Pyridin (Seite 222) würde die Reaktion besser verlaufen.

### Schlussbemerkungen.

Wir haben nun im vorangehenden alle wichtigen zur Gewinnung von Estern aus Säuren und Alkoholen und von Phenoläthern auf direktem Wege zur Anwendung kommenden Methoden kennen gelernt. Aber es giebt es noch eine Anzahl indirekter, oft nur für einen Fall brauchbarer Verfahren, deren Besprechung nicht mehr in den Rahmen unseres Buches fällt. Doch wollen wir nicht unterlassen wenigstens darauf hinzuweisen.

So giebt es außer den vielen Darstellungsarten des Salicylsäureesters, die wir bereits kennen, noch folgende, die auf der merkwürdigen Beobachtung beruht, daß Salicylsäure,<sup>4</sup> wenn sie für sich allein auf 220° erhitzt wird, und während des Erhitzens das Wasser entfernt und der Zutritt möglichst verhindert wird — im Laboratorium erhitzt man ein Kolben mit engem Halse — in Salicylsäurephenylester übergeht, die Ausbeute eine quantitative ist.

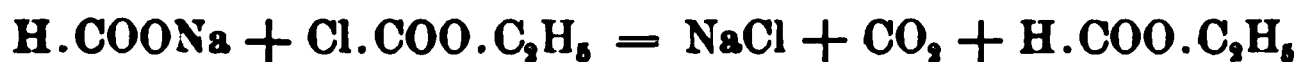


Das Verhalten von Oxysäuren, deren Konstitution entsprechende Umwandlungen ermöglicht, scheint bisher wenig untersucht zu sein.

<sup>1</sup> B. 11. 514. — <sup>2</sup> B. 8. 332. — <sup>3</sup> D. R.-P. 73165. — <sup>4</sup> D. R.-P. 63271.

Reaktion scheint übrigens nur für Orthooxysäuren zuzutreffen. Denn und EICHENGRÜN<sup>1</sup> geben an, daß m-Oxybenzoesäure bei 200—220° ort bleibt, während p-Oxybenzoesäure fast ganz in Phenol und Kohlen- spalten wird.

sehr merkwürdiger Weise kann auch Chlorameisensäureester für Zweck herangezogen werden, womit wir diesen Abschnitt schließen. Läßt man ihn nämlich auf ameisensaures Natrium wirken, so erhält in der Gleichung



säureäthylester in guter Ausbeute. Bei der Benzoesäure ist die Aus- folge von Nebenreaktionen schlecht. Aber hinwiederum ist unser im stande, wenn man in ein phenolisches Hydroxyl an Stelle von off Kalium gebracht hat, durch Einwirkung auf dieses, jetzt an s Kaliums den Rest  $\text{COO.CH}_3$  treten zu lassen. So erhält man ine Einwirkung auf Morphin,<sup>2</sup> über dessen Methyläther wir im voran- so ausführliches hörten, wenn es in der theoretischen Menge Kali- löst ist, sogleich den Morphinkarbonsäureester und zwar in theo- Ausbeute nach der Gleichung



vorangehenden Abschnitt finden wir näheres über die Darstellung Verhalten folgender Verbindungen:

<i>Arbonsäureester</i>	<i>Amylschwefelsaures Kalium</i> S. 574.	<i>Buttersäurepropylester</i> S. 549.
<i>dosalol</i> S. 534.	<i>Anisol</i> S. 538. 555. 562.	
<i>dimethylester</i> 547.	<i>Anthracensulfosäuremethyl-</i> <i>ester</i> S. 532.	<i>Caprinsäureguajakolester</i> S. 537.
<i>ester</i> S. 569.	<i>Arsensäureester</i> S. 569.	<i>Cerotinsaures Kreosol</i> S. 537.
654.		<i>Chloressigsäureamylester</i> S. 553.
<i>steinsäure</i> S. 529.	<i>Benzoesäureäthylester</i> S. 530. 541. 546. 555.	
<i>pentankarbon-</i> <i>ylester</i> S. 551.	<i>Benzoesäureisopropylester</i> S. 526.	<i>Diäthylalixarinäther</i> S. 565.
<i>msäureester</i>	<i>Benzolsulfosäuremethylester</i> S. 532.	<i>Dibrombenzoesäureester</i> S. 540.
<i>st</i> S. 572.	<i>Benzoylamidophenylessig-</i> <i>säurephenylester</i> S. 535.	<i>Dichlormuconsäuremethy-</i> <i>ester</i> S. 536.
<i>sfelsäureguajakol-</i> 576.	<i>Benzylnitrit</i> S. 572.	<i>Dihydroterephthalsäureester</i> S. 526.
<i>säure</i> S. 528.	<i>Bernsteinsäuredimethyl-</i> <i>ester</i> S. 529. 532. 552.	<i>Dimethyloxypurin</i> S. 559.
<i>äureäthylester</i> 577.	<i>Bernsteinsäuremethylester</i> S. 529.	<i>Dimethylsulfanilsäure-</i> <i>äthylester</i> S. 536.
<i>äureterpineolester</i>	<i>Borsäureester</i> S. 569.	<i>Dimethylsulfat</i> S. 566.
	<i>Brenztraubensäureamyl-</i> <i>ester</i> S. 527. 551. 552.	<i>Dinitronaphtoesäureester</i> S. 541.
	<i>Bromzimtsäureester</i> S. 526.	<i>Dinitrophenolglycerinäther</i> S. 561.
	<i>Buttersäureäthylester</i> S. 549. 555.	<i>Dinitrophenolmethyläther</i> S. 561.
	<i>Buttersäurementhylester</i> S. 551.	

- Essigsäureäthylester* S. 528. 552. 555.  
*Essigsäurefurfurylester* S. 529.  
*Essigsäurenitrobenzylester* S. 563.  
*Furalbrenztraubensäure-ester* S. 527.  
*Fulminursäureäthylester* S. 558.  
*Gallussäuremethylester* S. 542. 553.  
*Glukonsäureäthylester* S. 545.  
*Glutarsäureester* S. 539.  
*Glycerintrinitrat* S. 571.  
*Hydrochinonmonomethyläther* S. 565.  
*Indoxylschwefelsaures Kalium* S. 575.  
*Isophtalsäurediphenylester* S. 531.  
*Isozuckersäureester* S. 546.  
*Itakonsäurealkylestersäuren* S. 549.  
*Kampfersäureester* S. 529.  
*Kamphoransäureester* S. 548.  
*Kodein* S. 567.  
*Malonsäureester* S. 545. 549.  
*Mentholäthyläther* S. 563.  
*Methyladenin* S. 559.  
*Methylamidoessigsäureester* S. 545.  
*Methyläther* S. 554.  
*Methylpropyläther* S. 554.  
*Methyltetramethylbernsteinsäureester* S. 530.  
*Methylxanthin* S. 558.  
*Morphinkarbonsäureester* S. 577.  
*Morphinmethyläther* S. 568.  
*Naphtolmethyläther* S. 550. 560.  
*Nipekolinsäureester* S. 562.  
*Nitrokresolmethyläther* S. 557.  
*Nitronaphtalinsulfosäuremethylester* S. 533.  
*Nitrophenoläthyläther* S. 564.  
*Nitrothymoläthyläther* S. 560.  
*Nitrotoluolsulfosäurenitrophenylester* S. 564.  
*Ölsäurekreosotester* S. 537.  
*Opiansäureester* S. 556.  
*Oxalsäureäthylester* S. 528. 548.  
*Oxalsäureakrylester* S. 557.  
*Oxalsäuredimethylester* S. 528.  
*Oxyamidobenzoessäureester* S. 545.  
*Oxychinolinäthyläther* S. 558. 562.  
*Oxydimethylpurin* S. 559.  
*Oxyglutarsäureester* S. 543.  
*Oxymethylpurin* S. 559.  
*Oxyvitinsäureester* S. 553.  
*Phenoläthyläther* S. 555.  
*Phenolmethyläther* S. 538. 555. 562. 568.  
*Phenylschwefelsaures Kalium* S. 565. 574.  
*Phenylessigsäureester* S. 541.  
*Phtalsäurebenzylester* S. 531. 557.  
*Phtalsäurecetylester* S. 532.  
*Phtalsäurenitrobenzylester* S. 531. 558.  
*Pyromellithsäureester* S. 540.  
*Resorcinäthyläther* S. 556. 565.  
*Rosanilinsulfosäureäthylester* S. 562.  
*Salicylätherschwefelsaures Kalium* S. 575.  
*Salicylphenol* S. 533.  
*Salicylsäurechlorphenyl* S. 537.  
*Salicylsäuremethoxyphenylsäure* S. 565. 570.  
*Salol* S. 533. 534. 538. 556. 566. 571.  
*Salpetersäureester & Salpetrigsäureammonium* S. 572.  
*Sarkosinäthylester & Saurer Bernsteinäther* S. 529.  
*Saurer Oxalsäureäthyläther* S. 529.  
*Saurer Tetramethylbernsteinsäureester & Saurer Weinsäureäthyläther* S. 530.  
*Schleimsäureester & Schwefelsäurediäthyläther* S. 566. 576.  
*Schwefelsäuredimethyläther* S. 575.  
*Schwefelsäurediphenyläther* S. 576.  
*Stearinsäurecetylester* S. 528. 537.  
*Terephtalsäuremethylester* S. 536.  
*Terpineolmethyläther* S. 560.  
*Tetrachlorphtalsäurecetylester* S. 532.  
*Tetrahydrobenzoesäuremethylester* S. 551.  
*Theobromin* S. 558.  
*Tribromsalicylsäurechlorphenyläther* S. 536.  
*Valeriansäurebutylester* S. 549.  
*Weinsäuremethylester* S. 528. 542. 547.  
*Weinsäurediphenyläther* S. 535.  
*Zimtsäureäthylester & Zimtsäureguajakolester* S. 531.  
*Zuckernitrate* S. 572.

## Kondensation.

Unter Kondensation verstehe ich die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier anderer, wenn aus den beiden Komponenten ein Molekül Wasser, Alkohol, Salzsäure, Ammoniak oder Halogen u. s. w. austritt.



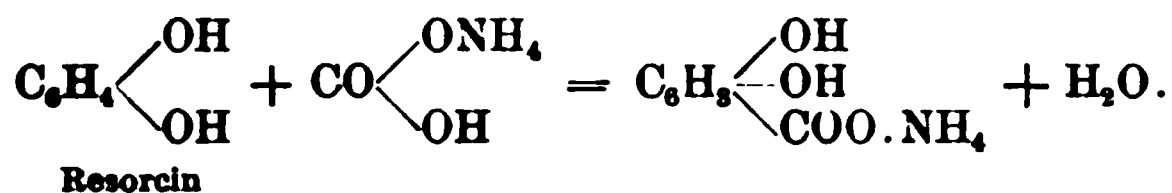
Es ist noch zu bemerken, daß daher die Esterbildung (siehe auch dort) nur ein Spezialfall der Kondensation ist. Sie ist aber aus Rücksichtlichkeit halber in einem besonderen Kapitel behandelt.

Es kommen auch innere Kondensationen vor, indem das Molekül eines Körpers z. B. an sich Wasser verliert und in eine neue Substanz übergeht. So gehört z. B. der Wasserverlust, den Ammoniumsalze organischer Säuren erleiden, wenn man sie erhitzt. So liefert ja auf diesem Wege das Ammoniumacetat  $\text{CH}_3\text{COO.NH}_4$  Acetamid  $\text{CH}_3\text{CO.NH}_2$ . Solchen Körpern kann doch sogar durch wasserentziehende Mittel z. B. Phosphorsäurechlorid noch ein weiteres Molekül Wasser entzogen werden. Sie liefern das entsprechende Cyanid, in unserem Falle also Methylcyanid  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

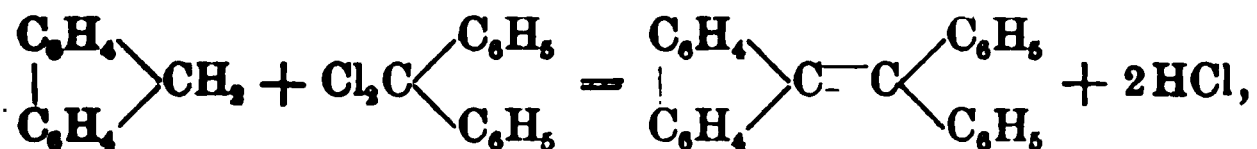
Anhydrierung kommt aber auch bei weit komplizierteren Körpern vor. So wird der Diacetbernsteinsäureester durch Phosphorsäure<sup>1</sup> in Acetpyrrolidonsäureester übergeführt. (Kondensieren sich Körper in sich selbst mit Wasseraustritt, so nennen wir das Polymerisation.)

Uns interessiert jedoch in diesem Kapitel fast ausschließlich der Austritt von Wasser u. s. w. aus zwei Körpern, deren Reste dabei zu einem neuen Körper verschmelzen. Dieser Austritt kann schon durch die Einwirkung beider Körper aufeinander ohne Mitwirkung eines dritten Agens stattfinden.

So setzen sich in dieser Art alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxyl- und Phenylhydrazin um. So liefern nach SENHOFER und BRUNNER<sup>2</sup> wertvolle Phenole beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von saurem Ammon die entsprechenden Karbonsäuren.



Genau so kann das einfache Zusammenschmelzen zweier Körper schon das Mittel zu ihrer Kondensation sein. Dieses konstatierte z. B. KAUFMANN<sup>3</sup> bei der Darstellung des Diphenylendiphenyläthens aus Benzophenon und Fluoren,



Im Zusammenschmelzen beider Materialien bei einer Temperatur von  $-230^\circ$  nach fünf Minuten bereits die Salzsäureentwicklung aufhört, und die Kondensation vollzogen ist, wobei die Ausbeute 50—60% der Theorie erreicht. Doch sind solche direkte Kondensationen immer nur Ausnahmefälle. Im allgemeinen wird man das Kondensationsbestreben der Körper durch passende Reagentien unterstützen müssen.

Dieses giebt uns wieder Gelegenheit, wie an so vielen Stellen des Buches, hinzuweisen, daß eine zu Kondensationen neigende Gruppe stark durch die im Molekül vorhandene Atome und Atomkomplexe beeinflusst wird. Es zeigt sich, daß der Ersatz von Wasserstoffatomen in ringförmigen

<sup>1</sup> B. 17. 2863. — <sup>2</sup> B. 13. 980. — <sup>3</sup> B. 29. 75.



Atomkomplexen durch Halogen- oder Nitro- und Amidogruppen die Kondensationsfähigkeit der Ausgangsmaterialien ganz besonders erhöht.

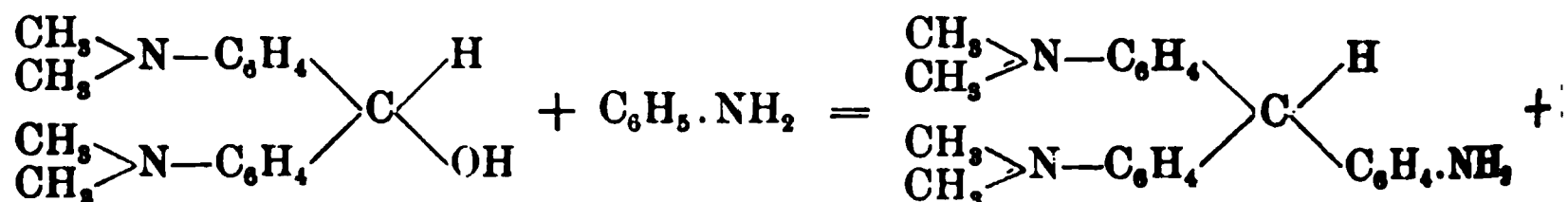
Kondensiert man z. B. Benzhydrol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$  mit Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  findet man, daß das Bestreben beider unter Wasseraustritt zu  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  zu Triphenylmethan zusammenzutreten, so gering ist, daß die Reaktion durch Zugabe von Phosphorsäureanhydrid (siehe die Methode des Arbeitens dieser) erzwungen werden muß.

Das Wesen dieser Synthese besteht doch darin, daß das Hydroxyl sekundären Alkohols, und ein solcher ist doch das Benzhydrol, mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs als Wasser austritt und durch resultierenden Rest ersetzt wird. Wir haben es hier daher mit einem typischen Kondensationsvorgang im Sinne unserer Erklärung des Wortes thun. Da er typisch ist, kann er auch nicht wesentlich von der Natur sonstigen drei in das Methan eintretenden Kohlenwasserstoffreste abhängen. So läßt sich die Reaktion denn auch wirklich für die Darstellung zahlreicher Substitutionsderivate des Triphenylmethans und analog konstituierter Kohlenwasserstoffe verwerten, indem man von substituierten Ausgangsmaterialien ausgeht.

Man kann infolgedessen das Benzhydrol durch seine Paraamidoderivate ersetzen, und solche mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen vereinigen.

Diese Kondensationen unterscheiden sich aber sehr vorteilhaft von der des Benzhydrols selbst durch ihren ausnehmend leichten und glatten Verlauf, der also nur durch den Ersatz von Wasserstoffatomen im Ausgangsmaterial bedingt sein kann. Sie erfordern weder hohe Temperaturen, noch die Gegenwart von Phosphorsäure oder Chlorzink, mit Hilfe dessen eben ungezählte Triphenylmethanderivate darstellbar sind (siehe beim Chlorzink). Die Salze des amidierten Benzhydrols, insbesondere die Chlorhydrate und Sulfate wirken auf eine Reihe von aromatischen Aminen bereits in der Kälte, wenn auch schneller und vollständiger bei Wasserbadtemperatur ein. Die Kondensation dieser substituierten Derivate nimmt man daher in wässriger, alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung vor, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der angewendeten Verbindungen.

Die Kondensation zwischen 2 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol,<sup>1</sup> 1,2 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst sind, 1 kg salzsaurem Anilin in 10 Liter Wasser gelöst, ist nach 4–5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet.

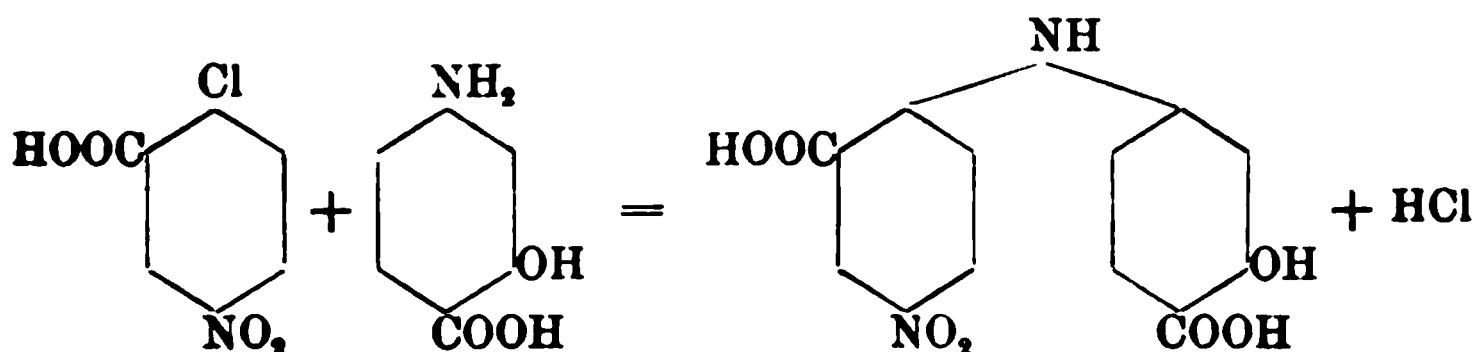


Hierauf macht man alkalisch, und treibt hernach mit Wasserdampf das abgegriffene Anilin ab. Zur Abscheidung der entstandenen Base setzt man einen Überschuss an Alkali hinzu, und fällt den Destillationsrückstand vollends mit Wasser, worauf die abgeschiedene Base das Tetramethyldiamidotriphenylmethan durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden kann.

<sup>1</sup> D. R.-P. 27032.

Die Kondensation mit einer sekundären Base vollzieht man so, daß man 5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol in 3,5 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser löst, mit einer Lösung von 2 kg Monomethylanilin 5 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser mischt und 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Soda-Lauge übersättigt, unverändertes Monomethylanilin abgeblasen, und die Leukobase des Pentamethyltriamidotriphenylmethan abfiltriert. Ähnlich verläuft die Kondensation mit Dimethylanilin, Benzylanilin, Diäthylanilin u. s. f.

Weiter möchten wir von vornherein noch folgendes bemerken. Bei zahlreichen Kondensationen, die sich in wässerigen, alkoholischen u. s. w. Lösungen abspielen, tritt Salzsäure aus den beiden Komponenten, deren Reste miteinander zusammentreten sollen, aus. In den vorangehenden Kapiteln haben wir schon öfters das Calciumkarbonat als Mittel angewendet gesehen, durch einen Reaktionsprozeß sich bildende Salzsäure möglichst in statu nascendi zu binden. Bei Kondensationen dient noch meist ein Zusatz von Natriumacetat dazu, der an die Stelle der Salzsäure die weniger die Reaktion begünstigende Essigsäure bringt, wie wir im folgenden finden werden. Nur Soda kann zu diesem Zwecke verwendet werden. Daß aber auch hier kohlensaurer Kalk sich als brauchbar erweist, ergibt sich daraus, daß man 223 Teile p-Nitrochlorbenzol-o-karbonsäure<sup>1</sup> mit 160 Teilen p-Amido-phenylsäure und 120 Teile kohlensaurem Kalk nebst der nötigen Wassermenge



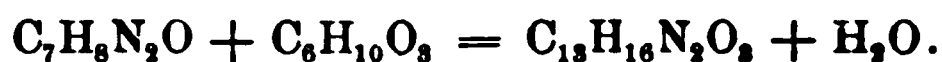
Stunden im Autoklav auf 120° erhitzen soll, worauf aus der genügend konzentrierten Lösung beim Erkalten der größte Teil des Kondensationsprodukts als Natriumsalz der Nitrooxydiphenylamidodikarbonsäure auskristallisiert. Seine Anwendung scheint jedoch der allerneuesten Zeit anzugehören, wie in einem 2 Monate früher angemeldeten Patent,<sup>2</sup> in welchem es sich um die Kondensation der Chlornitrobenzoesäure mit p-Amidophenol, also um eine in chemischer Beziehung völlig analoge Reaktion handelt, wird empfohlen, 1 Mol. der Chlornitrobenzoesäure, 1 Mol. p-Amidophenol und  $\frac{1}{2}$  Mol. Soda oder 1 Mol. essigsaures Natrium in wässriger Lösung 6—8 Stunden auf 100° zu erhitzen. Auch hier scheidet sich beim Erkalten das entstandene Nitrooxydiphenylamin-karbonsaure Natrium in Krystallen ab. Das Calciumkarbonat wird also in diesem Patent noch nicht erwähnt. Vielleicht ist in ähnlichen Fällen öfters die Verwendung von Boraxlösung dem Calciumkarbonat noch vorzuziehen, weil, wenn diese brauchbar ist, wie beim Natriumacetat, das Rühren des Reaktionsgemisches, ohne welches wohl der kohlensaure Kalk nicht sehr zur Geltung kommen wird, fortfällt. Da Borsäure nicht einmal auf Lackmus wirkt, vollzieht sich hier die Einwirkung der Körper statt

<sup>1</sup> D. R.-P. 118702 (1899). — <sup>2</sup> D. R.-P. 112399.

in Gegenwart von Essigsäure in einer Lösung, die kaum als sauer im wöhnlichen Sinne zu bezeichnen ist. Auch will mir scheinen, daß öfters saures Natrium recht brauchbar sein muß. Auf ähnliches wiesen wir Eingang des Kapitels „Diazotieren“ hin.

Die meisten Kondensationen vollziehen sich in offenen Gefäßen, und selten wird die Anwendung von Einschlufsröhren nötig.

So teilt BEHREND<sup>1</sup> mit, daß Phenylharnstoff und Acetessigester beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salz als Kondensationsmittel nicht verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung, leicht und verhältnismäßig glatt wird aber ein Kondensationsprodukt erhalten, wenn man etwa 1 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigester und 10 ccm Äther etwa 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90% der theoretischen.

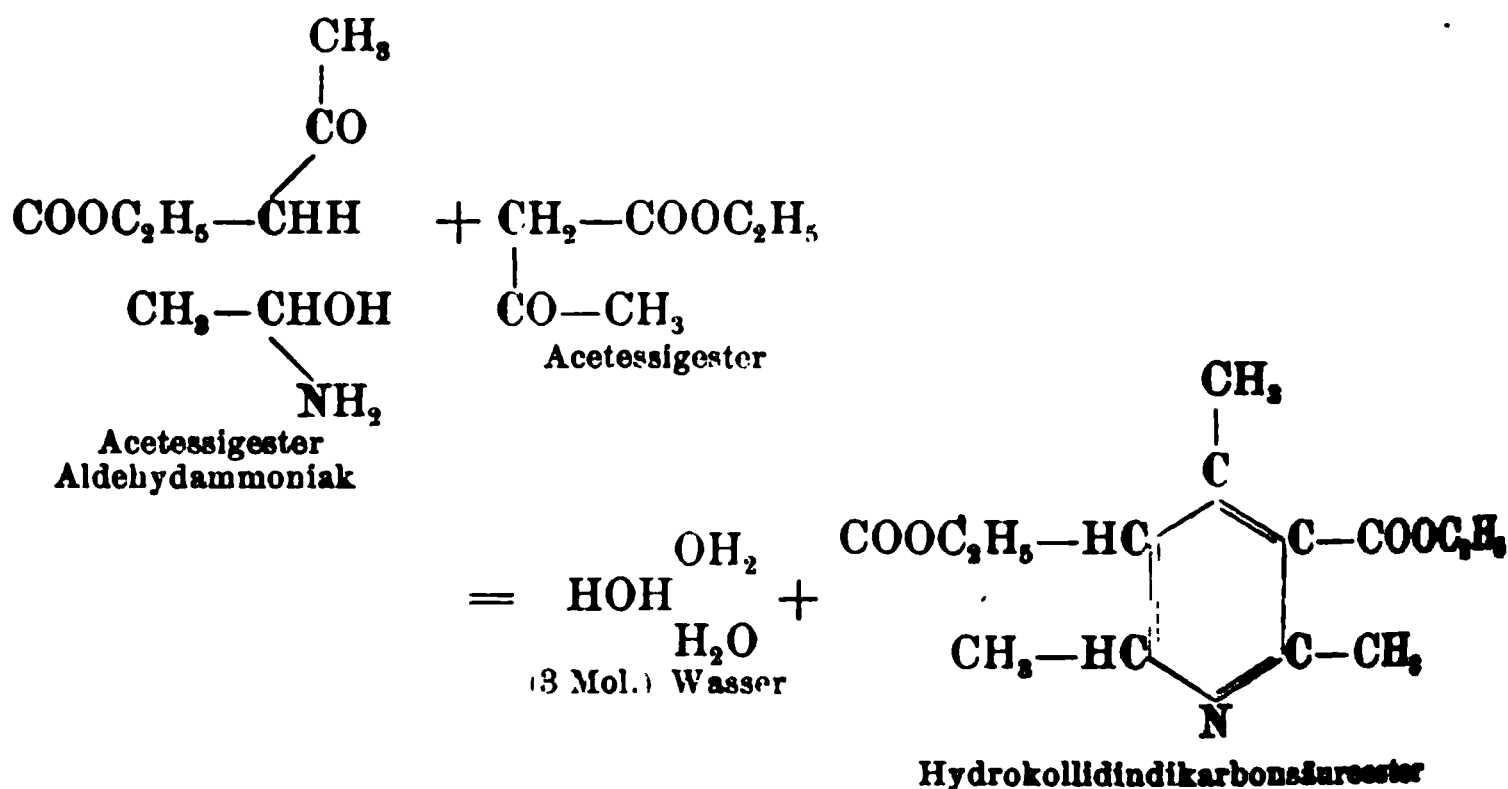


Hier bewirkt also der Zusatz von Äther bei verhältnismäßig niedriger Temperatur bereits einen bedeutenden Druck (siehe Seite 74).

Nach DENINGER<sup>2</sup> ist diese Druckvermehrung auch passend durch Kohlensäure zu erzielen. So giebt er an, daß, wenn man im Autoklaven bei 120° Anilin, Äthylalkohol und Chlorcalcium ohne Kohlensäure aufeinander vermischt, keine Reaktion erfolgt, während, wenn man etwas Kohlensäure hinzugeschüttet hat, fast alles Anilin in Äthyl- und Diäthylanilin etwa im Verhältnis von 2:1 umgewandelt wird.

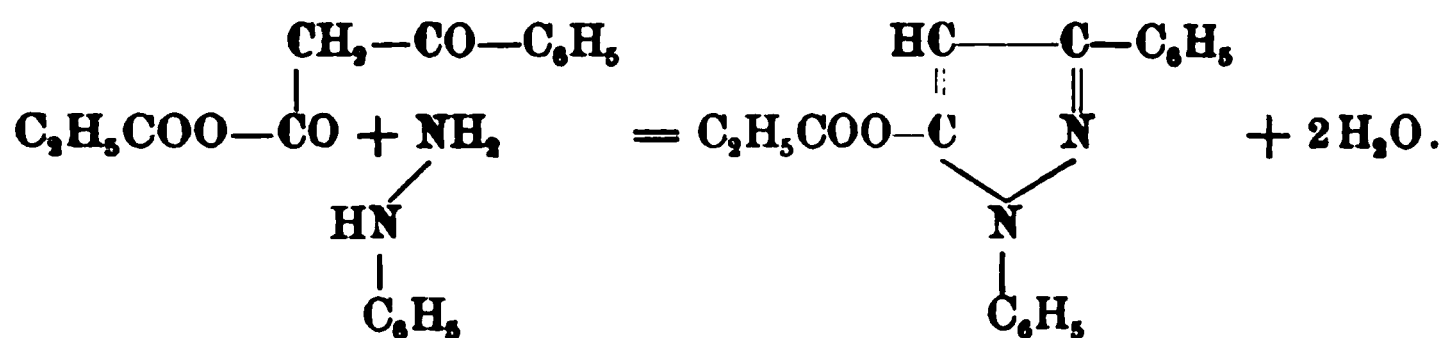
Die Kondensation ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer Hilfe gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen.

Als Beispiele für letzteres mögen die formelgerechten Wiedergaben HANTZschen<sup>3</sup> Synthese pyridinartiger Verbindungen, speziell des Hydrokollidindikarbonsäureesters aus zwei Körpern mit geraden Kohlenstoffketten, nämlich 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt 3 Mol. Wasser



<sup>1</sup> Ann. 233. 2. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 50. 89. — <sup>3</sup> Ann. 215. 74

Die BEYER- und CLAISENSCHE<sup>1</sup> des Diphenylpyrazolkarbonsäureesters aus Ethylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin, dienen.



### Kondensationsmittel.

Für Kondensationszwecke sind bisher etwa folgende Mittel in Betracht kommen:<sup>2</sup>

Eisenchlorid, Aluminium und Aluminiumamalgam, Aluminiumchlorid, Ameisensäure, Ammoniak, Ammoniumvanadinat, Antimonchlorid.

Ammoniumhydroxyd, Benzotrichlorid, Blausäure, Borsäure.

Antimonchlorid, Chlorkohlenoxyd.

Äthylamin.

Eisen, Eisenchlorid, Eisessig, Essigsäureanhydrid.

Fluorbor.

Kalium, Kaliumacetat, Kaliumbisulfat, Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kalkmilch, Kupfer, Kupferchlorür.

Natriumchlorid.

Natrium, Natriumamalgam, Natriumacetat, Natriumäthylat, Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat, Natriummethylat, Natronkalk.

Phosphorsäure.

Phosphorameisensäureester, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorsäureanhydrid, Phosphortrichlorid, Pyridin.

Schwefelsäure, Schwefel, Schwefelsäure, Silber.

Styrylchlorid.

Zinn, Zinnchlorid, Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinntetrachlorid.

<sup>1</sup> B. 20. 2186.

<sup>2</sup> Die merkwürdige Einwirkung des Sonnenlichts auf mit einander zu kondensierende Körper hat KLINGER ausführlich studiert, und KLINGER und STANDKE (B. 24. 1891) fanden, daß durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darstellbar sind. Zum Beispiel vereinigen sich auf dem Wege Chinone mit Aldehyden, wenn sie in Röhren eingeschmolzen längere Zeit in der Sonne stehen läßt. Phenanthrenchinon und Benzaldehyd liefern so Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat.

Weiter sei erwähnt, daß, wenn man Körper irgend welcher Art durch glühende Röhren leitet, wie zu erwarten, Umsetzungen aller Art eintreten. Vielfach bestehen dieselben in Kondensationserscheinungen, und namentlich Kohlenwasserstoffe pflegen ihren Austritt von H<sub>2</sub> sich gern zu kondensieren. So liefern Benzol und Äthylbenzol (A. 1866. 709) Styrol



Wie in diesem Buche darüber gesagt werden kann, finden wir bereits Seite 69.

### Verstärkung der Wirkung der Kondensationsmittel.

Nach WENDT<sup>1</sup> wird die Wirkung von Kondensationsmitteln allgemein erheblich verstärkt, daß man

a) die wässerigen Lösungen derselben von Infusorienerde aufsaugen läßt, danach das Ganze durch vorsichtiges Erhitzen vom Wasser befreit (wie z. B. beim Chlormagnesium unter Zugabe von Salmiak und unter einer Decke Kochsalz);

b) die Kondensationsmittel nach den üblichen Methoden sofort im wässrigen Zustande mit der Neuerung herstellt, vor Beginn der betreffenden Prozesse mit 50% Infusorienerde durch die Masse hindurch zu verteilen oder die trockenen Bindungen mit Infusorienerde vorsichtig zusammenzuschmelzen bzw. sintern zu lassen.

Hierdurch wird ihm zufolge erreicht, daß sich die Kondensationsmittel über eine sehr große Oberfläche verbreiten und infolge der starken Oberflächenspannung den mit den Kondensationsmitteln imprägnierten Kapillaren des Kieselgurs der Kondensationswert erhöht wird, wie dies aus folgenden Beispielen erhellt:

Hinsichtlich der Beschaffenheit der Infusorienerde, über die nichts genaueres wird wohl das gelten, was darüber in einem anderen Patente, das sich auf die gleichen Erfolge beim Sulfieren aromatischer Substanzen unter dieser Bedingung bezieht (siehe im Kapitel „Sulfieren“), angegeben ist.

Je 2 Teile Acetanilid wurden von WENDT durch Erhitzen auf 250–270° unter gleichen Versuchsbedingungen kondensiert 1. durch 1 Teil Chlorzink, 2. durch 1 Teil Chlorzink mit 2 Teilen feinen Sandes, 3. durch 1 Teil Chlorzink mit 2 Teilen Infusorienerde. Das Gewicht des durch innere Kondensation entstehenden salzsauren Flavanilins gegenüber dem Gewicht des angewendeten Acetanilids betrug bei 1. 3,5%, bei 2. ca. 2%, bei 3. ca. 7,5%. Die Kondensation von je 2 Teilen Chloroform mit je 12 Teilen Benzol ergab durch 2 Teile Aluminiumbromid 32,5%, durch 2 Teile Aluminiumbromid und 5 Teilen feinen Sand 33%, durch 2 Teile Aluminiumbromid und 5 Teile Infusorienerde 44% Ausbeute.

Aus folgenden Mitteilungen, die nicht im Patente angegeben, sondern der wissenschaftlichen Litteratur<sup>2</sup> entnommen sind, ersehen wir, wie WENDT verfuhr, um im Laboratorium einen Anhaltspunkt für die mutmaßliche Steigerung des Kondensationswertes der Kondensationsmittel durch Zugabe von Kieselgur zu haben. Beispiele dienen auch hier die Kondensation von Acetanilid zu Flavanilin, ein komplizierter Vorgang, und die Kondensation von Benzol und Chloroform mit Aluminiumbromid. Man wird manchesmal in die Lage kommen, ähnliches feststellen zu wollen, weshalb wir auch dieses hier anführen.

Die innere Kondensation von je 5 g Acetanilid wurde in Röhren von gleicher Weite und gleicher Höhe unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt und a) durch Zusatz von 1,5 g Chlorzink allein, b) durch Zusatz von 2,5 g Chlorzink und 5 g trockenem feinem Sand, c) durch Zusatz von 2,5 g Chlorzink und 5 g frisch glühendem Kieselgur.

Die pulverisierte Schmelze wurde zur Gewinnung der entstandenen basischen Farbbasen mit 250 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure 15 Minuten kochen erhalten, und dann aufs Filter gebracht. Die Masse nebst dem Filter wurde zum zweiten Male mit 250 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure durch Aufkochen gelaugt und von neuem filtriert. Danach ging das ganze Filtrat nochmals durch benutzte Filter, worauf die Lösung mit ca. 10prozentiger Natronlauge ungefähr neutralisiert und sodann durch einen Tropfen Salzsäure wiederum deutlich sauer gemacht wurde. Zur Lösung wurden nunmehr 20 g Natriumbikarbonat gefügt, und die Flüssigkeit unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden gebracht. Sodann wurde filtriert, das zerstückelte Filter mit 250 ccm Wasser und 5 g Natriumbikarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nochmals durch Aufkochen gelaugt und wiederum filtriert und ausgewaschen.

Das Filtrat ward mit Salzsäure ungefähr neutralisiert, und darauf nach Zugabe von weiteren 10 ccm Salzsäure 10 Minuten lang gekocht, danach von neuem mit 10prozentiger Natronlauge ungefähr neutralisiert, 150 ccm Natronlauge zugegeben

<sup>1</sup> D. R.-P. 75455. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 51. 344.

eben, und über Nacht gut bedeckt stehen gelassen. Am anderen Tage wurde Niederschlag der Farbbasen auf ein Filter gebracht und mit ungefähr 10 prozentiger Natronlauge gut ausgewaschen. Endlich wurde der feuchte Niederschlag in warmer verdünnte Salzsäure gelöst, das Filter bis zur Farblosigkeit ausgesüßt, alles in einem Tiegel vereinigt, zur Trockne gebracht und gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der salzsauren Farbbasen dar.

Es wurden erhalten a) mit Chlorzink allein 0,17 g oder 3,4%, b) mit Chlorzink und 0,10 g oder 2%, mit c) 0,38 g oder 7,6%. Die Methode giebt, wie erzeugt, verhältnismäßig gut übereinstimmende Resultate, die jedenfalls zum Vergleich von Kondensationsmitteln genügend sind.

Im zweiten Beispiel wurden je 12 g Benzol und 2 g Chloroform in gleich weiten Röhren unter gleichen Bedingungen am Rückflusskühler kondensiert und zwar mit denselben im Patent bereits angegebenen Zusatzmengen von Aluminiumbromid und anderen Zusätzen.

Das Reaktionsprodukt wurde hier in einer Porzellanschale von ca. 7 cm Durchmesser, zunächst, falls nicht schon Kieselgur in der Masse vorhanden war, mit Kieselgur bedeckt, und zwar genügen nach WENDT'S Erfahrungen bereits 2 g. Alsdann wurde das eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und nach Zugabe von 10 ccm Wasser und gutem Durchrühren weitere 2½ Stunden unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade belassen. Endlich ward das Produkt gewogen, verascht oder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der erhaltenen Kondensationsmasse dar. Es wurden erhalten a) 4,55 g entsprechend ca. 32,5% vom Gewichte des eingesetzten Gemenges von Benzol und Chloroform, b) 4,65 g entsprechend 33,5%, c) 5,28 g entsprechend 44,0%. Wenn die Methode auch ungenauer als die für das Analysen ist, genügt auch sie zur Vergleichung des Kondensationswertes.

Von den auf Seite 583 genannten Kondensationsmitteln haben auch in der folgenden Verwendung gefunden: Aluminiumchlorid. Ammoniak. Borsäure. Methylamin (Anilin, Piperidin). Essigsäureanhydrid. Eisessig. Eisen. Kaliumsulfat. Kaliumhydroxyd. Natrium. Natriumäthylat. Natronlauge. Oxal-Phosphoroxychlorid. Salzsäure. Schwefelsäure. Zinkchlorid.

Es ist selbstverständlich, daß die zahlreichen genannten Mittel einander zu vertreten vermögen, ja selbst solche, von denen man dieses vielleicht nicht wissen Fällen erwarten könnte, geben oft, namentlich hinsichtlich der Resultate, sehr abweichende Resultate. So kondensieren sich, wie BAEYER<sup>1</sup> berichtet, Aldehyde der Fettreihe mit Kohlenwasserstoffen nicht immer in befriedigender Weise bei Anwendung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure-Eisessig. Benzaldehyd reagiert so überhaupt nicht, während Metanitrobenzaldehyd<sup>2</sup> und Paranitrobenzaldehyd<sup>3</sup> es hinwiederum thun. Nach FENTON<sup>4</sup> sind die Resultate mit Chlorzink hierbei meist recht zufriedenstellend.

Nach GATTERMANN<sup>5</sup> gehen die Halogenderivate der aromatischen Kohlenstoffverbindungen die Aluminiumchloridreaktion nur schwierig oder gar nicht ein, lassen sich die Halogenderivate der Phenoläther, falls nur zur Ätherbildung die Parastellung frei ist, hierzu sehr gut verwenden. So trifft man, gegenwärtig noch durchaus Ausnahme ist, hinsichtlich mancher Körper gelegentlich bereits auf eine Art Theorie der Arbeitsmethoden, deren weiterer Ausbau in den wissenschaftlichen Laboratorien mir das Ziel des nächsten beginnenden Jahrhunderts zu sein scheint, nachdem der Abbau der komplizierten oder unzersetzt destillierenden Naturprodukte geleistet sein

Die Eiweißkörper und die Stärke stehen ja in einem ganz anderen

<sup>1</sup> B. 6. 223. — <sup>2</sup> B. 19. 2463. — <sup>3</sup> D. R.-P. 40340. — <sup>4</sup> B. 19. 1876.  
<sup>5</sup> B. 28. 2872.



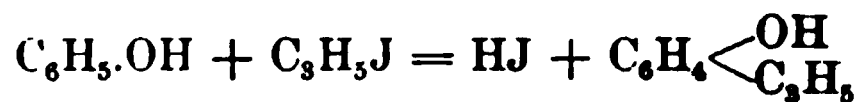
Kapitel. Denn der ununterbrochene Aufbau von Kohlenstoffverbindungen um sie dargestellt zu haben, muß doch allmählich an Interesse gewinnen.

### Acetylchlorid.

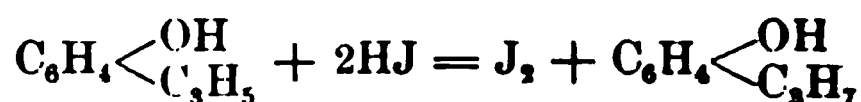
Das Acetylchlorid giebt uns gleich hier im Anfang des Kapitels Gelegenheit, darauf hinzuweisen, wie abhängig Reaktionen vom verwendeten Kondensationsmittel sind. CLAISEN<sup>1</sup> fand nämlich bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Orthoameisensäureester auf  $\beta$ -Ketonsäureester, daß diese in zwei Richtungen verlaufen kann. Mit Acetylchlorid als Kondensationsmittel tauscht der Orthoameisensäureester zwei seiner Äthoxygruppen gegen den Karboxylsauerstoff aus. Fügt man nämlich zur Mischung Acetessigester und Orthoameisensäureester Acetylchlorid, so tritt auf Erwärmung und schließlich ein Aufkochen ein. Die Rektifikation liefert als Vorlauf Essigester und Ameisensäureester, während aus dem Rückstand durch fortgesetztes Destillieren ein krystallinisches Produkt erhalten wird, welches bei 31° schmilzt und ohne Zersetzung bei 200° siedet. Es ist dies die Oxokrotonsäureester  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) = \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Bei Anwendung Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel reagiert der Orthoameisensäureester aber mit dem Methylen des Ketonsäureesters, indem unter Austritt von zwei Alkoholmolekülen ein Oxymethylenderivat entsteht.

### Aluminium und Aluminiumamalgam.

Beim Zink werden wir finden, dass es öfters für Kondensationen verwendet worden ist. FRANKLAND und TURNER haben einmal an Stelle Aluminium in Blattform nebst etwas Zinkfeile benutzt. In der Absicht Allylphenol darzustellen, ließen sie ein Gemisch von 500 g Phenol und 500 g Allyljodid in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben fließen, in dem sich das Aluminium befand. Das nach heftiger Reaktion erhaltene Öl erwies sich aber nach seiner Reinigung nicht als Allylphenol, sondern als Propylphenol, indem die bei der Reaktion disponibel werdende Jodwasserstoffsäure zufolge den Gleichungen

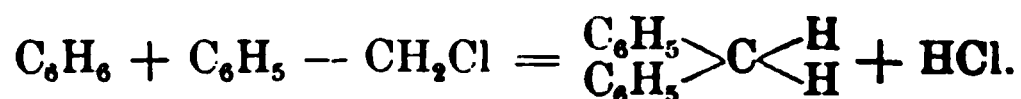


und



die Allylgruppe sogleich in die Propylgruppe übergeführt hatte.

Nach HIRST und COHEN<sup>2</sup> ist auch Aluminiumamalgam für Kondensationen geeignet. Man soll von ihm nur sehr geringe Mengen nötig haben. Setzten sie, um Diphenylmethan zu erhalten, zu 65 ccm Benzol 0,5 g Aluminiumamalgams in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, durch den 30 g Benzylchlorid innerhalb einer Stunde einfließen ließen.



<sup>1</sup> B. 26. 2729. — <sup>2</sup> J. Ch. 1895. 1. 826.



so sich von selbst erwärmende Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade kurze Zeit weiter erwärmt, worauf man durch fraktionierte Destillation Diphenylmethan kommt.

### Aluminiumchlorid.

Die Verwendung des Aluminiumchlorids für synthetische Zwecke ver- wir FRIEDEL und CRAFTS.<sup>1</sup> Das Verfahren erinnert, wie BAEYER<sup>2</sup> sagt, in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das von der Wünschelrute. Sie und die Chlorzinkmethode sind wohl in der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden die, mit Hilfe deren man zu den verschiedenartigsten Klassen von Körpern ist.

Im dem Verfahren wäre allgemein zu bemerken, daß die Aluminiummethode bei allen Körpern, welche gegen dasselbe empfindliche Hydratgruppen enthalten, nicht anwendbar ist. Man wird deshalb, wenn man derartige Körper verwenden will, das Wasserstoffatom dieser Gruppe ein Alkyl ersetzen müssen. Statt freier Säuren und Phenole wird man ihre Ester oder Äther benutzen u. s. f. Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Amidogruppen.

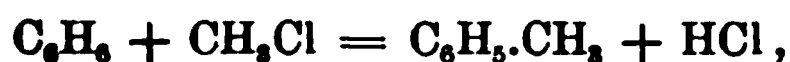
Über die Theorie der Methode ist viel gearbeitet worden, siehe z. B. AVSON<sup>3</sup> und RADZIEWANOWSKI.<sup>4</sup>

Wenig bekannt geworden zu sein scheint bisher, daß für den Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Benzol und Halogenalkylen Eisenchlorid manchmal dem Aluminiumchlorid überlegen zu sein scheint, worüber wir später bei Eisenchlorid finden werden, dessen Verwendbarkeit zwar an die des Aluminiumchlorids heranreicht, aber doch auch eine recht eigene ist.

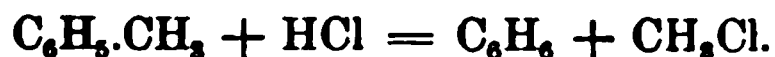
Versuche mit Chromchlorid  $\text{CrCl}_3$  scheinen noch nicht angestellt zu sein.

Unlöslichkeit in Wasser ließe das Anziehen von Feuchtigkeit ausfallen (im Gegensatze zum Aluminiumchlorid und Eisenchlorid) fortfallen, in ihm vielleicht ein in seiner Wirkung weniger Zufälligkeiten ausgesetztes Mittel erwarten, falls es überhaupt brauchbar ist.)

Weiter ist hier gleich darauf hinzuweisen, daß, wenn das Aluminiumchlorid auch fast stets synthetisierend wirkt, dennoch auch Fälle des Gegenteils vorkommen. Neben der mit seiner Hilfe ausführbaren Synthese



also vom Benzol zum Toluol führt, sind auch Reaktionen entgegen- gesetzter Art beobachtet, also z. B. der Abbau des Toluols zum Benzol nach folgender Gleichung



So erhitzte JACOBSEN<sup>5</sup> Hexamethylbenzol  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes an Metallchlorid in einem Strom trockenen Salzsäuregases bis nahe seinen Schmelzpunkt und erhielt durch Abbau Pentamethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ .

<sup>1</sup> B. Pat. 29. 2. — <sup>2</sup> B. 12. 642. — <sup>3</sup> B. 23. R. 767. — <sup>4</sup> B. 27. 3235.

<sup>5</sup> B. 18. 339.

$(\text{CH}_3)_5$ , Durol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ , ja selbst Benzol, und ANSCHÜTZ und DORFF<sup>1</sup> haben konstatiert, daß zuweilen bei dieser Reaktion eine Übertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines aromatischen Kohlenwasserstoffs auf ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs findet. So liefert z. B. Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$  einerseits Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , und m- und p-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}$ . Wie dieses scheinbar störende Verhalten RADZIEWANSKI in manchen Fällen zu einer bedeutenden Verbesserung der Ausbeute dienen kann, finden wir zwei Seiten weiterhin.

LOTHAR MEYER<sup>2</sup> hat auf diesem Wege auch aliphatische Jodkohlenwasserstoffe (Paraffine) abgebaut.

HARTMANN und GATTERMANN haben dann gefunden, daß Aluminiumchlorid geradezu das beste Verseifungs-, also Spaltungsmittel für Phenylacetat ist, worüber wir das Nähere im Abschnitt „Verseifen“ hören.

### Darstellung und Beschaffenheit des Aluminiumchlorids

Man hat lange angenommen, daß möglichst reines Aluminiumchlorid die besten Ausbeuten geben wird, doch ist das nach neueren Angaben von HARTMANN nicht der Fall. Denn er findet, dass man bei Verwendung ganz reinen Chlorids in einzelnen Fällen viel geringere Ausbeuten erhält als mit einem durch ein- bis zweistündiges Liegen an der Luft durch Wasserdampf geschwächten Präparat, dessen nunmehriger Oxydgehalt wohl die gleiche Wirkung veranlaßt.

Da somit der Erfolg des Verfahrens von der Beschaffenheit des angewandten Chlorids abzuhängen scheint, worauf z. B. auch VICTOR HARTMANN hinweist, bleibt nach des Verfassers Meinung nur übrig, wenn man die besten Ausbeuten erzielen will, den betreffenden Versuch mit verschiedenen Proben des Chlorids anzustellen.

Wäre nicht daraufhin vielleicht in Erwägung zu ziehen, ob das Aluminiumchlorid für diese Synthesen nicht manchenmal durch eine sauerstoffhaltigeren Doppelverbindungen, wie Kalium- oder Natriumaluminiumchlorid oder durch seine Verbindung mit schwefliger Säure u. s. w. für besondere Fälle — ersetzbar ist, bei denen die leichter in bestimmter Form beschaffende Zusammensetzung die Reaktionen unabhängig vom unkontrollierbaren Einflusse des Kondensationsmittels macht?

Für die Darstellung des Chlorids, dessen Schmelzpunkt<sup>3</sup> bei 194° im Laboratorium sind viele Vorschriften gegeben. Wir wollen zwei von ihnen folgen lassen.

Nach STOCKHAUSEN und GATTERMANN<sup>6</sup> stellt man es folgender Art her: Ein möglichst weites, schwer schmelzbares Verbrennungsrohr, welches an einer Seite zu einem engeren Rohre ausgezogen ist, wird mit Hilfe zweier doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das mit Wasser abzuge führt, trägt. Durch die Röhre, die im Verbrennungsofen liegt

<sup>1</sup> B. 18. 657. — <sup>2</sup> B. 27. 2766. — <sup>3</sup> B. 26. 1960. — <sup>4</sup> B. 29. 847.

<sup>5</sup> B. 24. 2577. — <sup>6</sup> B. 25. 3521.

Aluminiumspänen beschickt ist, wird ein Strom von trockenem, salzsaurem Gas geleitet. Nachdem in Rücksicht auf die Bildung von Knallgas alle Luft vertrieben ist, erhitzt man mit der Vorsicht, daß das Aluminium nicht zu sehr zusammenschmilzt, worauf das Chlorid übersublimiert. Den Korkstopfen des Verglases schützt man durch eine Asbestpappe vor dem Anbrennen. Man braucht 4 Teile Chlorid aus 1 Teil Metall.

Nach ASKENASY<sup>1</sup> erhitzt man Aluminiumspäne in einem Rohre, das in Schwefelwasserstoffdampf hängt, wozu also der Apparat *b* von Seite 262 dienen kann, in Schwefelwasserstoffgas. So weit der Schwefelwasserstoffdampf steigt, bleibt das Aluminium gasförmig, während es sich in der höheren Zone ansammelt.

### Verwendungsweise des Aluminiumchlorids.

Die Verwendungsweise des Aluminiumchlorids findet in zweierlei Weise einmal so, daß es direkt mit den zu kondensierenden Stoffen gemischt wird und zweitens, dass hierbei Verdünnungsmittel angewendet werden.

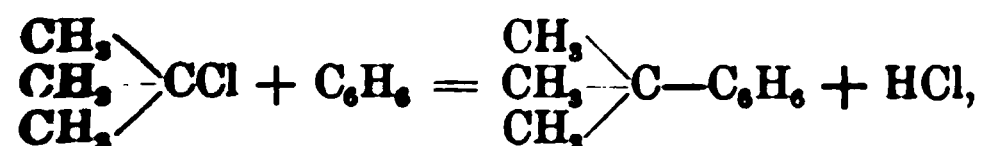
#### a) Direkte Einwirkung.

Als Gefäß benutzt man für diese Reaktionen nach ANSCHÜTZ<sup>2</sup> einen kleinen Rundkolben, der mittels eines Vorstosses mit vertikalem Ansatzrohr mit einem Rückflusskühler verbunden ist. Durch das Ansatzrohr kann das Aluminiumchlorid bequem hineingebracht, sowie während der Reaktion ein Thermometer zur Kontrolle der Reaktionstemperatur in die Flüssigkeit eingesetzt werden (siehe Seite 34). Nachdem man, wenn nötig, die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt hat, gießt man nach beendeter Wasserstoffentwicklung das Reaktionsprodukt in Wasser und schüttelt es mit Benzol, Äther u. s. w. aus.

Was die Ausbeuten anbetrifft, so ließen sie bei dem Verfahren häufig zu wünschen übrig und wechseln bei verschiedenen Körperklassen; so sollte eine bessere Ausbeute bei der Darstellung von Derivaten der Homologen des Benzols als bei diesem selbst erhalten, und das Umgekehrte scheint nach GATTERMANN<sup>3</sup> der Fall zu sein, wenn man sie auf halogenisierte Benzolderivate anwendet. Das meiste hiervon wird aber durch GATTERMANN'S Darstellung der Benzaldehyde, die wir bald kennen lernen, widerlegt.

Vielleicht ist die Einwirkung des Chlorids auf die unverdünnt zur Verfügung gelangenden Ausgangsmaterialien in vielen Fällen zu heftig und deshalb zur Harzbildung.

Hierfür spricht, daß die Ausbeuten bei niedriger Temperatur bessere als bei höherer sein können. So kam SENKOWSKI<sup>4</sup> zum Trimethylphenylmethan, indem er in einem mit Eis sorgfältig gekühlten Kolben 200 g Aluminiumchlorid, 100 g Isobutylchlorid und 600 g Benzol zusammengab,



*D. R.-P.* 76 909; siehe auch *B.* 30. 1314. — <sup>2</sup> *Ann.* 235. 154.  
*B.* 24. 3766. — <sup>4</sup> *B.* 23. 2413.

und darauf achtete, daß die Temperatur im Verlauf der Synthese nicht 4° stieg. Die Reaktion dauerte zwar 2 Tage, lieferte aber auch 70% theoretischen Ausbeute. Dagegen erhält man bei 25—30° schon überhaupt kein Butylbenzol mehr. Der Inhalt des Kolbens ward bei diesem Versuch in Eiswasser gegossen, die Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf getrieben und hernach fraktioniert.

Hier haben wir nun Ansichten von RADZIEWANWSKI<sup>1</sup> über diese Reaktion anzufigen, welche für die Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischen Seitenketten nach dieser Methode von größtem Wert sind, weil sie die Ausbeuten außerordentlich erhöhen.

Bei der Synthese mittels Aluminiumchlorids, sagt er, geht immer ein großer Teil der reagierenden fetten Radikale für die Ausbeute verloren, indem sie sich an den Benzolkern des schon synthetisierten aromatischen Kohlenwasserstoffs anlagern und unerwünschte höhere Homologe bilden. So erhielt SEMPOTOWSKI<sup>2</sup> aus 7 Teilen Äthylbromid und 10,5 Teilen Benzol 33% Äthylbenzol, während der Rest der vorhandenen Äthyle, also verloren ging.



Beim Verfolgen dieser Reaktion kam er zur Ansicht, daß man gewisse Maßregeln in Anwendung bringen muß, um diesem Übelstande abzuwehren, und zwar 1. Die Anwendung eines größeren Überschusses des Lösungsmittels, das ist hier des Benzols (darauf kommen wir später ausführlich zurück, wenn wir die gesamten bisher benutzten Lösungsmittel kennen lernen); 2. Die Destruktion der gebildeten höher siedenden Produkte wiederum mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung. In dieser Absicht nahm er zur Darstellung von Äthylbenzol: 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Äthylbromid und 2 kg Benzol. Er ließ die Reaktion bei der Temperatur von ca. 70° C. und schließte noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen. Beim Verarbeiten des Reaktionsprodukts erhielt er 510 g Äthylbenzol, also 52% der theoretischen Ausbeute. Die gebildeten höher siedenden Produkte, und zwar: Diäthylbenzole, 51 g Triäthylbenzole und 10 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe unterwarf er der Destruktion, indem er dieselben in 500 g Benzol löste und unter Zusatz von nochmals 12 g Aluminiumchlorid fünf Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden erwärmte.

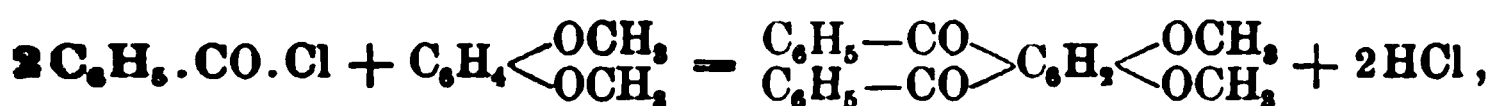
Beim Verarbeiten des Produkts erhielt er jetzt aus ihm noch: 10 g Äthylbenzol, 10 g Diäthylbenzole, 3 g Triäthylbenzole und 5 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe.

Diese Zahlen beweisen, daß aus der ursprünglichen Quantität der höher siedenden Kohlenwasserstoffe unter diesen Umständen 55 g Diäthylbenzole, 48 g Triäthylbenzole und 5 g höher siedende Kohlenwasserstoffe der Destruktion unterlagen, daß hier also der weitaus größere Teil der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Seitenketten, unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol, ebenfalls in Äthylbenzol überzuführen gelungen ist; die Ausbeute erhöhte sich auf diese Weise auf 71%.

<sup>1</sup> B. 27. 3235.

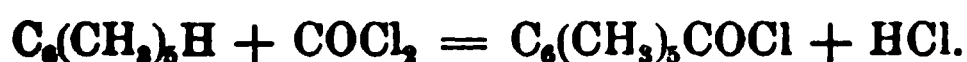
<sup>2</sup> B. 22. 2662.

OECHNER und WOLFF<sup>1</sup> kamen zum Dibenzoylhydrochinon



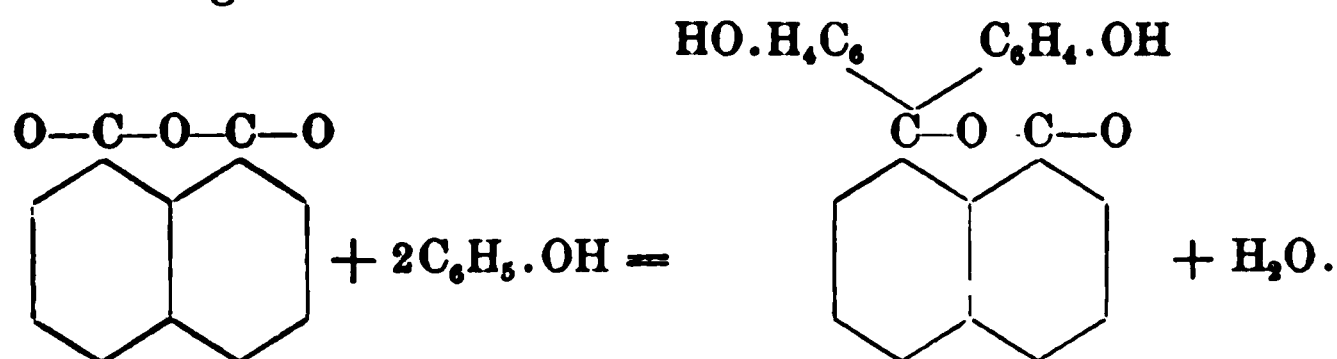
1 Mol. Hydrochinondimethyläther mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem auf 190—200° erhitzten und Chloraluminium allmählich hinzusetzten. (Man sollte also ein Äther statt des freien Hydrochinons gewählt werden, das Metallchlorid sonst auf dessen Hydroxylgruppen gewirkt hätte.) Nach 18 stündiger Dauer der Einwirkung erfolgte auf erneute Zugabe von Chloraluminium keine Salzsäureentwicklung mehr. Das Produkt wurde schließlich in alkoholischer Kalilauge verseift und aus der kalischen Lösung durch Essigsäure das Oxyketon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{--CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  gefällt.

JACOBSEN<sup>2</sup> trug in 50 g Phosgen, das auf —10° abgekühlt war, 70 g Pentamethylbenzol und hernach allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid ein, das Ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei einer nicht übersteigenden Temperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde eine kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, erwärmt und die Lösung des letzteren von geringen Mengen Pentamethylbenzols getrennt und mit Salzsäure gefällt. Auf diesem Wege wurde die Pentamethylbenzoesäure in sehr befriedigender Ausbeute erhalten



Diese Reaktion der direkten Überführung eines aromatischen Kohlenstoffes in die zugehörige Karbonsäure wiesen wir schon Seite 385 hin.

Versuche von TERRISSE, ob man nicht aus dem Anhydrid der Naphtalinsäure (1,8-Naphtalinkarbonsäure) und den Phenolen phtaleinähnlich konstituierte Körper darstellen könne, hatten keinen Erfolg gehabt, weil, wie JAUBERT<sup>3</sup> nicht das richtige Kondensationsmittel zur Verwendung gekommen war. Naphtalsäure wirkt auf Phenol nicht ein, wenn konzentrierte Schwefelsäure, Zinkchlorid oder Zinnchlorid zur Anwendung kommen. Wird aber Aluminiumchlorid benutzt, so erhält man mit großer Leichtigkeit das Phtalein nach der Gleichung



Man werden 20 g Naphtalsäureanhydrid, 80 g Phenol und 50 g Aluminiumchlorid in einem Rührzylinder gut zusammengemischt und im Ölbad auf 150° erhitzt. — Bald tritt eine heftige Salzsäure-Entwicklung ein, die Masse schäumt, wird dünnflüssig und nimmt eine gelbgrüne Farbe an. — Nach einigen Stunden wird die Schmelze fester und nimmt nach und nach die rote

<sup>1</sup> B. 12. 661. — <sup>2</sup> B. 22. 1220. — <sup>3</sup> B. 26. 992.

Farbe mit grünem Reflex der Phenolnaphtaleinschmelze an. Nach dem Abkühlen wird die noch heiße Schmelze in Wasser gegossen und mit viel Wasser gekocht, um das unveränderte überschüssige Phenol zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird dann in verdünnter Natronlauge bei Hitze gelöst. Die tiefrote Lösung wird filtriert und nach dem Erhitzen mit Phenolnaphtalein mit Salzsäure gefällt. Man filtriert, wäscht und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt 25 g. Das Rohprodukt ist schon ziemlich rein, doch nicht aschenfrei und enthält stets eine kleine Menge von Aluminiumsalzen. Man extrahiert es mit Äther, dessen Lösung man mit absolutem Alkohol und Tierkohle kocht. Das Filtrat setzt man mit viel Wasser, worauf das Phtalein als mikrokrySTALLINER Pulver erhalten wird.

Dass man auch gasförmige Körper in Gegenwart von Aluminium zur Reaktion auf aromatische Kohlenwasserstoffe bringen kann, ist bekannt. Leitet man z. B. durch mit dem Chlorid versetztes Benzol<sup>1</sup> Schwefelsäure, so wird diese unter Bildung von Benzolsulfonsäure addiert

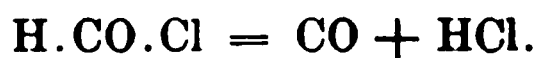


und leitet man Sauerstoff<sup>2</sup> durch, so erhält man Phenol.

GALLE<sup>3</sup> meinte allerdings, dass es zweckmäßiger ist, an Stelle des gasförmigen Äthylchlorid flüssiges Äthylbromid auf mit Aluminium versetztes Benzol bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wirken zu lassen. Nach neunstündigem Erhitzen hatte sich hauptsächlich Tetraäthylbenzol gebildet und nach weiteren sechs Stunden war es größtenteils in Hexäthylbenzol übergegangen.

Zu welchen glänzenden Resultaten die Einwirkung gasförmiger Körper auf aromatische Kohlenwasserstoffe aber in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter richtigen Bedingungen führen kann, zeigen uns die schon erwähnten Versuche von 20 Jahre später von GATTERMANN theoretisch und praktisch so erfolgreich durchgeführten Methoden zur Gewinnung aromatischer Aldehyde auf neuem Wege.

GATTERMANN und KOCH<sup>4</sup> wiesen im Jahre 1897 darauf hin, dass die direkte Synthese aromatischer Aldehyde mit Hilfe der FRIEDEL-KRAFT Reaktion bis zu dieser Zeit noch nicht ausgeführt worden war, was hauptsächlich in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorids lag, welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt



Sie kamen nun auf den Gedanken, an Stelle des unbeständigen Ameisensäurechlorids dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther u. s. w. einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Auch sie erzielten, wie ihre Vorgänger, die dieses schon versucht haben, unter diesen Umständen weder aus Benzol noch aus Anisol die geringste Spur Aldehyd. Aus

<sup>1</sup> J. B. 1878. 739. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 6. 14. 433. — <sup>3</sup> B. 16. 1744.

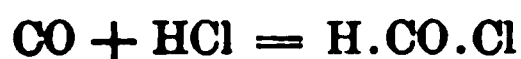
<sup>4</sup> B. 30. 1622.



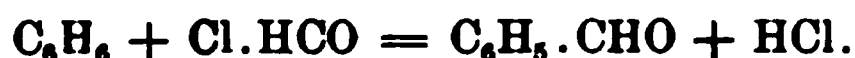
bildete sich eine wenn auch nur äußerst geringe Menge eines Aldehyds.

Dieser Fingerzeig, welcher ihnen die Durchführbarkeit der Reaktion anzeigte, war für sie die Veranlassung, die jetzt nicht mehr aussichtslos erscheinenden Arbeiten so lange fortzusetzen, bis es ihnen schließlich nach zahlreichen Versuchen gelang, die gesuchten Aldehyde in guter Ausbeute zu erhalten. Nachdem sie mit den verschiedensten Kondensationsmitteln wie Zinnchlorid, Platinasbest, Tierkohle, Kieselgur u. s. w. vergebliche Versuche gemacht hatten, kamen sie auf den Gedanken, ob die Reaktion nicht etwa in Gegenwart von Kupferchlorür, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, durchführbar sei. Beim Kupferchlorür kommen wir darauf nochmals ausführlich zurück.

Die durch den aromatischen Kohlenwasserstoff gleichzeitig geleiteten Kohlenoxydgas und Salzsäure verhalten sich also in Gegenwart des Aluminiumchlorids und Kupferchlorürs so, als ob man Ameisensäurechlorid  $\text{HCO.Cl}$  einwirken liesse



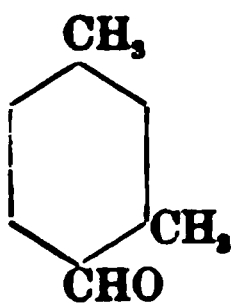
dieses wieder kondensiert sich mit dem Kohlenwasserstoff unter Salzabspaltung im Sinne der Gleichung:



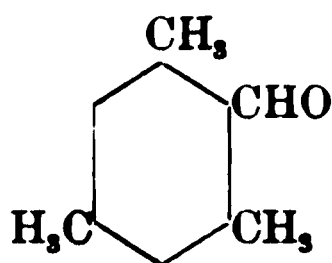
Die Darstellung hat sehr bald technische Verwertung gefunden, und so sehen wir die Arbeitsweise, wie sie in einem Patente empfohlen wird, wieder, die sich, wie meist, durch Präzision der Angaben auszeichnet.

Man leitet also für diese Aldehyddarstellung in eine Mischung von 10 kg Toluol, 10 kg Aluminiumchlorid und 1 kg Kupferchlorür bei einer Temperatur von  $60-70^\circ$  durch ein Gabelrohr trockenes Kohlenoxyd und salzsaure Salzsäure, wobei die anfänglich graue Lösung eine gelbrote Färbung annimmt. Nach ca. sechsstündigem Einleiten fügt man nochmals 10 kg Aluminiumchlorid und 0,5 kg Kupferchlorür zu, und läßt die Reaktion weitere 6 Stunden gehen. Dann gießt man in Eiswasser, destilliert den Aldehyd, sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über, und trennt ihn mit Bisulfit. Der erhaltene Methylbenzaldehyd ist die Paraverbindung mit Siedepunkt  $204^\circ$ .

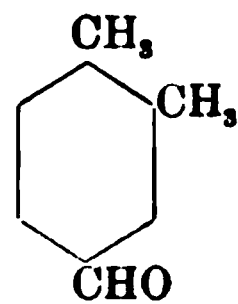
Auf gleiche Weise erhält man z. B.



Dimethylbenzaldehyd  
aus m-Xylol



Trimethylbenzaldehyd  
aus Mesitylen

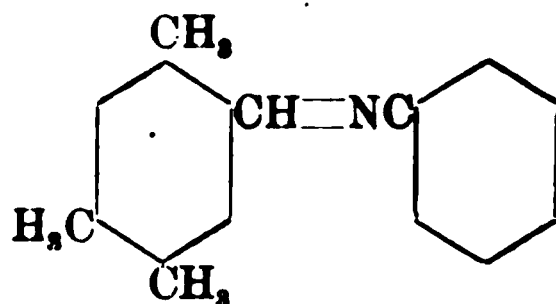


Dimethylbenzaldehyd  
aus o-Xylol

Da der Aldehyd aus Mesitylen sich nur äußerst schwer mit Bisulfit reinigt, muß seine Reinigung in etwas anderer Weise erfolgen. Man verfährt hier am besten so, daß man das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Aldehyd mit dem gleichen Volumen Anilin ca. eine Stunde zum gelinden



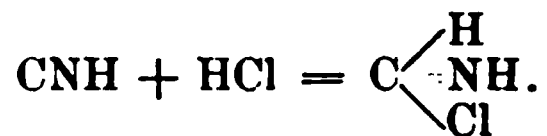
Sieden erhitzt, wobei man nur ein kurzes Steigrohr verwendet, da gebildete Wasser entweichen kann. Alsdann destilliert man das ~~unw~~ Mesitylen sowie das überschüssige Anilin mit Wasserdampf über. Es flüchtige Öl, welches die Benzylidenverbindung des Trimethylbenzaldehyd der Formel



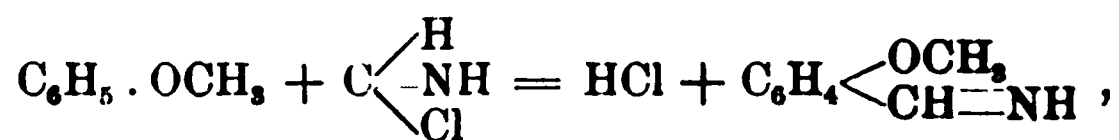
darstellt, wird mit Schwefelsäure versetzt und wieder mit Wasser destilliert, wobei dann reiner Mesitylaldehyd übergeht.<sup>1</sup>

Als GATTERMANN die Synthese auf Phenoläther, welche ~~er~~ gemäß die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion leichter als Kohlenwasserstoffe eingehen, übertragen wollte, zeigte sich, daß gerade hier die Reaktion Das Versagen ist in diesem Falle darauf zurückzuführen, daß das ~~s~~ these erforderliche Kupferchlorür sich bei Gegenwart von Aluminium in den Phenoläthern nicht auflöst.

Von der Überlegung ausgehend, daß die Blausäure bzw. gewöhnliche derselben in der tautomeren Form  $C\equiv NH$  auftreten können, es ihm aber nicht unmöglich, daß wie Kohlenoxyd so auch die Blausäure sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an aromatische Verbindungen lagern könne. Diese Reaktion erschien ihm um so aussichtsvoller, wiewohl eine Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure bereits beschrieben ist, wie aus der hier folgenden Synthese sich ergibt, die nachstehende Formel zukommen muß:



Dieselbe ist danach als Chlorid der Imidoameisensäure aufzufassen, welche bei der Einwirkung auf aromatische Verbindungen, z. B. auf Phenoläther, allerdings nicht direkt Aldehyde, sondern die Imide derselben entstehen



aus denen jedoch leicht durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien Aldehyde zu erhalten sein müssen. Die Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem er aus Anisol, Phenetol, Kresoläthern fast quantitative Ausbeuten an Aldehyden erhielt.

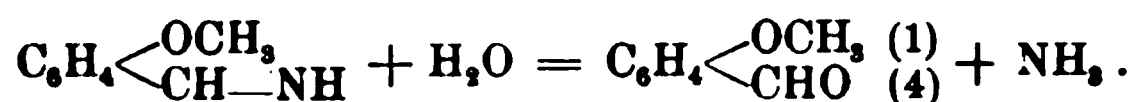
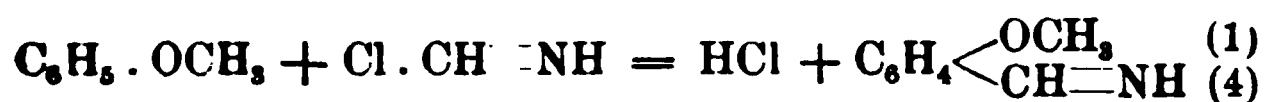
Die Ausführung des Verfahrens, also die praktische Durchführung der theoretischen Spekulationen, gestaltet sich folgender Art:

In eine Mischung von 30 kg Toluol und 40 kg Aluminiumchlorid gibt man bei einer Temperatur von 35—40° gasförmige trockene Blausäure

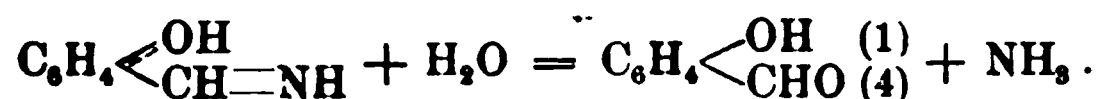
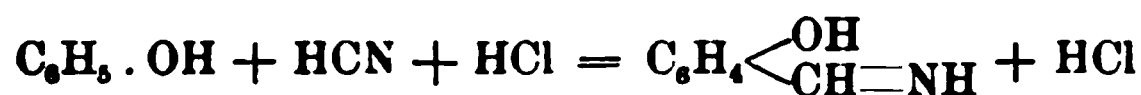
<sup>1</sup> D. R.-P. 98706.

zeitig gasförmige Salzsäure. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Wasserdämpfen abgetrieben, wobei unverändertes Toluol, sowie bei der Reaktion gebildeter Aldehyd übergehen, welche durch Natriumbisulfit getrennt werden. Der erhaltene Aldehyd erweist sich als der erwartete Paratoluylaldehyd.

Die Darstellung des Anisaldehyds aus dem Anisol wird folgender Art durchgeführt: In eine Mischung von 10 kg Anisol und 10 kg Aluminiumchlorid, welche man auf 30—40° erwärmt, leitet man mehrere Stunden gasförmige Blausäure sowie Salzsäure ein. Das braunrot gefärbte Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und dann der gebildete Aldehyd sowie unverändertes Anisol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Zur Trennung dieser Körper wird das abgetriebene Öl mit Natriumbisulfit behandelt, wobei sich der Aldehyd auflöst, und das Anisol ungelöst bleibt. „Es ist das also der dem gewöhnlichen entgegengesetzte Weg der Trennung, weil man meist die Aldehyde durch Zusatz in feste Form überzuführen pflegt.“ Man versetzt dann die Bisulfitlösung mit Soda und destilliert den jetzt reinen Aldehyd wieder mit Wasserdämpfen über. Den Verlauf des Prozesses geben folgende Gleichungen an:



Phenole werden auf diesem Wege in Oxyaldehyde übergeführt, wobei der Aldehydrest in die Parastellung zur Hydroxylgruppe geht, so daß vom Phenol selbst ausgehend p-Oxybenzaldehyd erhalten wird.

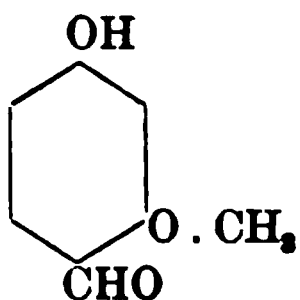


Den Verlauf dieser Reaktion<sup>1</sup> giebt folgendes für diesen typische Beispiel an.

20 kg Phenol werden eventuell unter Zusatz eines geeigneten Vermischungsmittels mit 20 kg wasserfreier Blausäure versetzt und in die durch Wasser abgekühlte Mischung werden allmählich 30 kg Aluminiumchlorid eingegeben. Darauf leitet man unter Kühlung mehrere Stunden gasförmige Salzsäure ein, und läßt im Verlaufe von ca. 5 Stunden die Temperatur bis schließlich auf 40—50° steigen. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsprodukt auf Eis, kocht kurze Zeit mit Salzsäure auf, und äthert nach dem Sättigen mit Kochsalz den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes Phenol aus. Man schüttelt darauf die ätherische Lösung mit Bisulfit und setzt den p-Oxybenzaldehyd durch Schwefelsäure in Freiheit. Er schmilzt sich bei 115—116°. Mit sauren Phenoläthern gelingt die Reaktion in

<sup>1</sup> D. R.-P. 101333.

gleicher Weise, und man erhält z. B. aus Resorcinmonomethyläther & Vanillin isomeren Aldehyd von der Konstitution



den fast 20 Jahre früher TIEMANN und PARRISIUS<sup>1</sup> durch Einwirkung Resorcinmethyläther, Chloroform und Natronlauge aufeinander in sehr geringer Ausbeute und nach sehr schwieriger Reinigung erhalten haben, so dass diese ganze Zeit über schwer zugänglich geblieben war.

Die Gewinnung von Ketonen mit Hilfe von Aluminiumchlorid ist in Gegenwart von Verdünnungsmitteln ausgeführt zu werden. Wir lernen daher weiterhin bei dieser Art zu arbeiten kennen. Aber Amine wollen wegen der Nebenreaktionen, selbst wenn sie im cyclisierten Zustande zur Verfügung kamen, auch unter dieser gemäßigten Einwirkung nicht in Ketone überführen lassen und so sind Amidoketone bis zum Jahre 1898 schwer zugänglich geblieben, obgleich bereits früher<sup>2</sup> ein ausführliches Verfahren zur Darstellung veröffentlicht wurde. Doch versagt dieses, wenn man nach weiter zu arbeiten versucht. Im genannten Jahre fand man, dass aber auch sich unter den richtigen Bedingungen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff sehr wohl gewinnen lassen. Wir finden das Verfahren daher ob weiterhin.

Dass Aluminiumchlorid die Bildung von Triphenylmethanderivaten, Tetrachlorkohlenstoff und Aminen sehr begünstigt, sehen wir aus folgenden Beispielen. Aus dem Jahre 1858 stammt bekanntlich bereits die Beobachtung HOFMANN'S, dass Tetrachlorkohlenstoff an und für sich auf Anilin unter Bildung von Fuchsin, welches, wie wir heute wissen, ein Triphenylmethanabkömmling ist, einwirkt. Technische Verwertung konnte diese Beobachtung nicht erhalten, weil die Reaktion sehr wenig glatt verläuft. Etwa 33 Jahre später hat HEUMANN<sup>3</sup> gefunden, dass so wie Anilin auch zahlreiche andere aromatische Amine mit Chlorkohlenstoff direkt bei höherer Temperatur reagieren, dass jedoch ebenfalls meist wertlose Zersetzungsprodukte entstehen, so lange kein Aluminiumchlorid zugefügt wird. Dann bilden sich aber ziemlich leicht lösliche Triphenylmethanfarbstoffe. Es genügt meist die mit Aluminium gemengten Agentien einige Stunden im Wasserbade unter Rühren zu erwärmen. So kommt man zum Methyldiphenylaminblau, indem man zu 150 kg 100 kg diphenylamin, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kessel befinden; 75 kg gepulvertes Aluminiumchlorid setzt, auf 70° erwärmt, innerhalb 2 Stunden 70 kg Tetrachlorkohlenstoff zufließen lässt. Nach weiterem sechsständigem Rühren bei einer Temperatur von 90—100° Farbstoffbildung beendet. Die kupferglänzende Schmelze wird zur Entfernung des Aluminiumchlorids mehrmals mit Wasser ausgekocht, und das

<sup>1</sup> B. 13. 2366. — <sup>2</sup> D. R.-P. 56971.

<sup>3</sup> D. R.-P. 66511.

oder Xylol, welche unverbrauchtes Methyldiphenylamin aufnehmen, edelt.

Auch Phenylcyanat vereinigt sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Kohlenwasserstoffen, und im Anschluß an die Gleichung

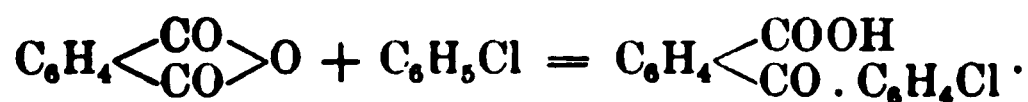


mit man zu einem Säureanilid, welches bei der Verseifung dann die be-  
de aromatische Karbonsäure liefert.

Die entsprechende Art der Kuppelung, bei der ein Entweichen von Salz-  
der Gleichung gemäß nicht stattfindet, tritt bei Kondensationen von  
säureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen, sowie Diphenil u. s. w.  
Ebenfalls gelingt so seine Kondensation mit Phenoläthern. Auch halo-  
ierte Phtalsäuren sind brauchbar, so liefern nach REE<sup>1</sup> m-Chlorphtalsäure-  
anhydrid und Benzol auf diesem Wege Benzoyl-m-chlor-o-benzoesäure.



Aber auch halogenisierte Kohlenwasserstoffe sind geeignet, und Phtal-  
anhydrid mit Chlorbenzol geben Chlorbenzoyl-o-benzoesäure.



Dazu löst man z. B. 100 g Phtalsäureanhydrid in 1 kg Chlorbenzol<sup>2</sup>  
trägt in die heiße Lösung Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein,  
lange noch Salzsäure entweicht. Nach einigen Stunden ist die Reaktion  
endet. Die Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei sich  
neue Säure als Aluminiumsalz abscheidet. Durch Kochen mit Natrium-  
monatlösung wird das Zwischenprodukt zerlegt, die Lösung von der Thon-  
durch Filtration getrennt, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure die  
Benzoylbenzoesäure gefällt. Von beigemengter Phtalsäure kann sie durch  
Kochen mit heißem Wasser befreit werden, und völlig rein wird sie durch  
Krystallisieren aus Benzol oder Toluol erhalten.

Selbst anorganische Chloride sind mittels Aluminiumchlorids mit orga-  
nischen Resten zusammenschweißbar. So erhielten MICHAELIS und SCHENK,<sup>3</sup>  
sie 100 g Phosphorchlorür mit 70 g Dimethylanilin mischten und 20 g  
sublimiertes Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen unter Abkühlung  
gaben, Dimethylanilinchlorphosphin



An Stelle des reinen Aluminiumchlorids soll es oft vorteilhaft sein, Ge-  
mische von ihm mit anderen Metallchloriden anzuwenden. Als solche Zusätze  
empfehlen HERRAU und CHAUDÉ<sup>4</sup> Eisenchlorid, Chromchlorid, Titanchlorid,  
Antetrachlorid und Antimonpentachlorid.

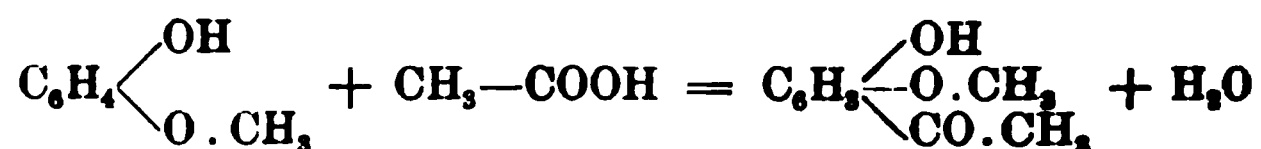
Wie solche Gemische zu sehr komplizierten Synthesen Verwendung finden  
können, ersehen wir aus folgendem.

Wenn man nach OTTO in eine sich in einem geräumigen Kolben be-

<sup>1</sup> Ann. Ch. Ph. 233. 238. — <sup>2</sup> D. R.-P. 75 288. — <sup>3</sup> Ann. 260. 2.

<sup>4</sup> D. R.-P. 7991.

findende Auflösung von 60 Teilen reinen Guajakols<sup>1</sup> in 120 Teilen M allmählich 30—40 Teile eines feingepulverten Gemisches aus gleichen Zinkchlorid und Aluminiumchlorid einträgt, so tritt unter Salzsäureentw alsbald eine der Gleichung



entsprechende so heftige Reaktion ein, daß der Inhalt des Kolbens schäumt, wenn man nicht durch Einstellen des letzteren in eine Sch kaltem Wasser für eine ausgiebige Kühlung Sorge trägt. Man würd statt Eisessig gewiß besser Acetylchlorid verwenden, um die Nebenreakti sich bildenden Wassers auf das Aluminiumchlorid zu vermeiden. Es bild das Acetovanillon, also ein Keton, indem der Acetylrest an den Benzobin Wenn das Aufschäumen nachläßt, erwärmt man zuerst auf dem Wam und schließlich über freiem Feuer, bis die Salzsäureentwicklung aufhö in der Regel nach 1½—2 Stunden eintritt. Beim Erhitzen über Flamme ist darauf zu achten, daß die Temperatur des Kolbeninhalts nicht 150° steigt und nicht unter 140° sinkt. Im ersteren Falle tritt zu Verharzung ein, im letzteren wird das Guajakol wenig oder gar nicht angeg Die Flüssigkeit färbt sich während des Erhitzens tief dunkel, fast sch

Gießt man nach beendigter Reaktion den Kolbeninhalt in etwa 1 Wasser, so scheidet sich das Reaktionsprodukt als dunkelrotes, fast sch Öl ab. Man destilliert daraus das unveränderte Guajakol im Dampfstrom und trennt die Lösung von dem ausgeschiedenen Harze durch Filtration. kocht das Harz wiederholt mit Wasser aus und vereinigt die davon herstan den Filtrate mit dem ersten. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Äther extr Den Rückstand von den Ätherauszügen nimmt man in mäßig konzent Kalilauge auf und leitet durch die alkalische Lösung Kohlensäure, b nicht mehr absorbiert wird und doppelt kohlensaures Kalium sich ausch Man extrahiert sodann von neuem mit Äther, trennt den Äther Filtrieren von festen, darin suspendierten, amorphen Massen und verd denselben. Der Rückstand wird im luftverdünnten Raume destilliert u dabei resultierende Destillat unter Durchleiten eines schwachen Kohlen stromes der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Luftdrucke worfen. Aus dem bei 280—300° übergehenden Öle scheiden sich bei w langem Stehen Krystalle von Acetovanillon ab. Nimmt die Krystalli nicht mehr zu, so bringt man den Brei auf poröse Thonplatten, welc öligen Anteile aufsaugen. Gewöhnlich ist nach ein bis zwei Tagen de Körper davon soweit befreit, daß man zum Umkrystallisieren desselb siedendem Wasser schreiten kann. Die Ausbeuten an Acetovanillo wenig befriedigende, und ölige Verunreinigungen, die den Krystall haften, erschweren ihre Reindarstellung ungemein.

#### b) Anwendung von Verdünnungsmitteln.

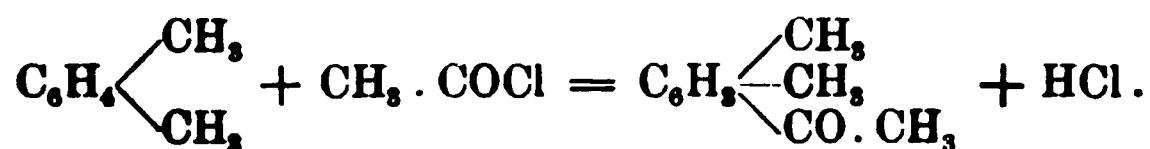
Als Verdünnungsmittel bei Aluminiumchloridsynthesen kommen Sc kohlenstoff, Petroläther und Nitrobenzol in Betracht, sowie daß man v

<sup>1</sup> B. 24. 2869.

**Ausgangsmaterial**, welches dann zumeist ein Kohlenwasserstoff, z. B. **benzol** sein wird, einen großen Überschufs anwendet. Wir wollen die Wirkung dieser Verdünnungsmittel in der angegebenen Reihenfolge betrachten. **Claus**<sup>1</sup> empfiehlt ganz allgemein Kohlenwasserstoffe und Säurechloride in gleichen Mengen zu mischen und so viel Schwefelkohlenstoff (siehe aber **oben** beim Petroläther) zuzusetzen, bis eine klare Lösung entsteht. Alle diese Synthese zur Anwendung kommenden Gefäße müssen gut getrocknet sein. In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird eine dem Volumberechnung entsprechende weitere Menge Schwefelkohlenstoff gegeben und **hier** ebensoviel Chloraluminium hinzugefügt, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht. Durch den Kühler giebt man nun das zu reagierende Gemisch zu, indem man jeweils nach Zusatz der einzelnen Komponenten abwartet, bis die Reaktion ruhiger geworden ist. Wenn alles eingeleitet ist, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört, und nach dem Erkalten gießt man durch den Kühler sehr viel Wasser hinab und schüttelt um. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion entfernt man den Wasserzusatz, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, und **destilliert** hierauf mit Wasserdampf, wobei im Rückstand die entstandenen molekularen Ketone als schwere Öle bleiben, auf denen die wässrige Aluminiumlösung schwimmt. Die Ketone reinigt man durch Destillation, indem man sie durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure von Thonerde befreit. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50—80% der theoretischen.

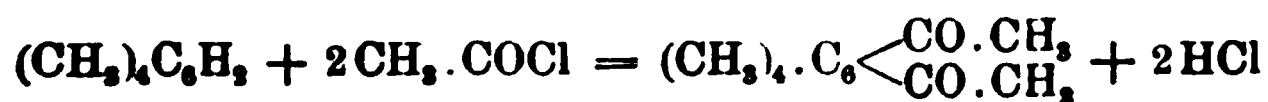
Die Menge des angewendeten Aluminiumchlorids läßt sich in manchen Fällen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bis auf die Hälfte vom Gewichte der Arbeit genommenen Säurechlorids ermäßigen, und die zur Reaktion benötigte Zeit wechselt von  $\frac{1}{2}$ —2 Tagen.

**Claus und Wollner**<sup>2</sup> überschichteten 100 g Aluminiumchlorid in einem Rückflusskühler versehenen Kolben mit so viel Schwefelkohlenstoff, daß die ganze Mischung von Flüssigkeit überdeckt war. Dann trugen sie bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in mehreren Portionen ein. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden mußte, obwohl sich noch Salzsäure entwickelte, die Reaktion unterbrochen werden, weil sonst trotz des Schwefelkohlenstoffs Verharzung eintrat.



Später hat **Victor Meyer**<sup>3</sup> ausführlich angegeben, wie man auf diesem Wege sowohl einen wie zwei Acetylreste in Benzolkohlenwasserstoffe einführen, und einfachen und Doppelketonen kommen kann.

Zur Darstellung von Diacetyldurol



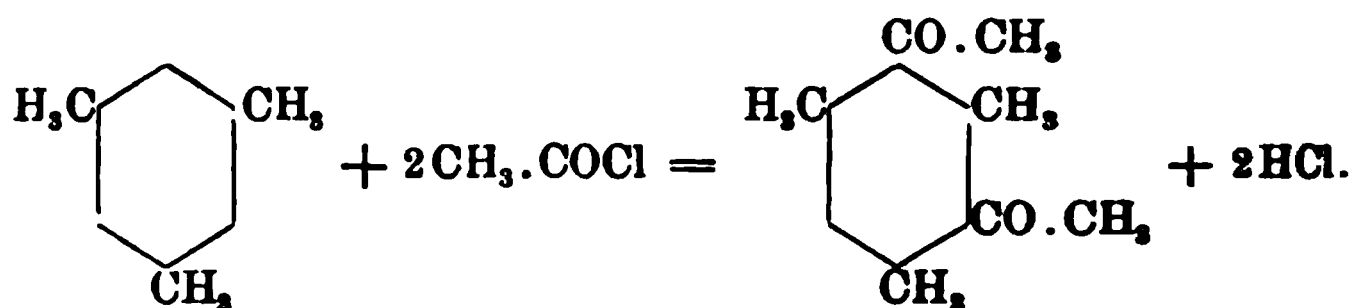
Man nimmt 1 g Durol, 6 g Chloraluminium, 2,5 g Acetylchlorid und 15 ccm Schwefelkohlenstoff eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 2. 33. 181. — <sup>2</sup> *B.* 18. 1856. — <sup>3</sup> *B.* 29. 847.

der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure digeriert, abgeseigt, Thon getrocknet und fraktioniert; bei 323—326° geht das Diacetylmesitylen, Ausbeute 1,3 g.

Zur Darstellung von Monoacetyldurol ist die Vorschrift die gleiche, beträgt die Menge des Aluminiumchlorids 1 g. Siedepunkt 255—260°.

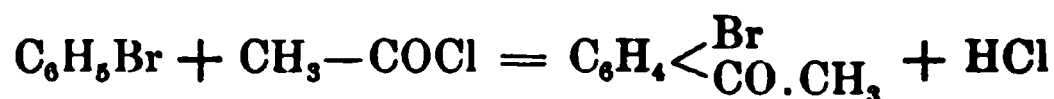
Auf demselben Wege läßt sich nach ihm<sup>1</sup> auch Mesitylen in ein Keton überführen.



Eine gute Vorschrift ist die folgende: 5 g Mesitylen, 12 $\frac{1}{2}$  g Aluminiumchlorid und 75 g Schwefelkohlenstoff werden langsam und unter Kühlung mit 30 g Chloraluminium versetzt, eine Stunde am Rückflusskühler gelassen, darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die zähe Masse wird mit Eis zersetzt, das abgeschiedene zähe Öl mit Äther extrahiert, der Ätherrückstand destilliert. Der Körper zeigt Neigung zur Übersäuerung und scheidet sich auch beim Umkrystallisieren gern ölig ab. Durch Kühlen oder durch Einimpfen eines Krystalles wird er zum Erstarren gebracht.

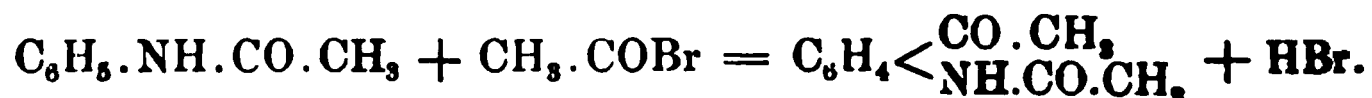
Dieselbe Substanz erhält man, wenn man Monoacetylmesitylen in gleicher Weise (mit dem sechsfachen Gewichte an Aluminiumchlorid u. s. w.) mehrmals acetyliert.

Die Anwesenheit eines Brom- oder Jodatoms hindert diese Reaktion nicht. So ließ SCHWEITZER<sup>2</sup> Brombenzol und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid aufeinander wirken. Sie reagierten erst beim Erwärmen, wobei sich eine zähflüssige Masse unter der Schwefelkohlenstofflösung absetzte. Nach 2—3stündigem Erwärmen wurde diese Lösung abgegossen, der Kolben verbleibende dicke Rückstand mit Wasser zersetzt, die Zersetzungsprodukte mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, worauf nach dessen Destillation eine Krystallmasse von Acetylbrombenzol



zurückblieb.

KUNKEL<sup>3</sup> ist mittels folgenden Verfahrens von Anilinen aus zu Krystallen gekommen (siehe S. 596). Man giebt zu einer Mischung von 20 g Acetanilid, 50 g Acetylbromid und 50 g Schwefelkohlenstoff innerhalb 5—10 Minuten 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid.



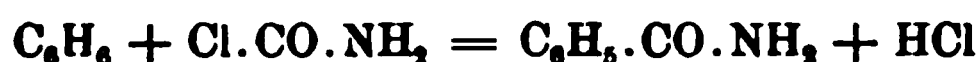
Die Masse färbt sich unter starker Erwärmung intensiv rot. Zur Vollständigkeit der Reaktion erwärmt man noch eine weitere halbe Stunde am Wasserbade. Man gießt darauf den Schwefelkohlenstoff ab, und versetzt den Rückstand mit Eiswasser. Die braune bröcklige Masse wird abfiltriert.

<sup>1</sup> B. 29. 1413. — <sup>2</sup> B. 24. 550. — <sup>3</sup> D. R.-P. 105199.



Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat vermischte man mit Wasser, worauf sich Krystalle abscheiden. So wurden 15,8 g Acetanilid erhalten, die beim Kochen mit 60 g 15 prozentiger Salzsäure 11 g p-Amidoacetophenon  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  lieferten. Geht man statt Acetyl bromid vom Chloracetylchlorid aus, so erhält man ein gechlortes Aceton u. s. f.

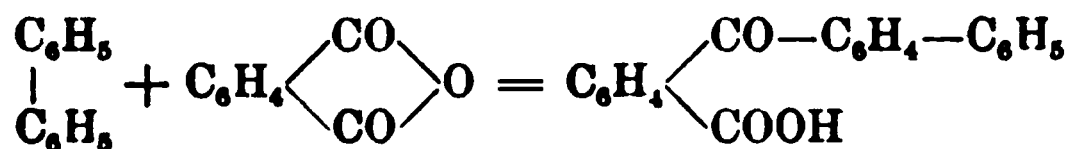
Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel unter Verwendung von überem Aluminiumchlorid erhielt GATTERMANN<sup>1</sup> nach der Gleichung



quantitativ Benzamid aus Benzol und Harnstoffchlorid. GOTTSCHALK<sup>2</sup> fand, als er 20 g Pentamethylbenzol in 60 g  $CS_2$  löste, 20 g Harnstoffchlorid und allmählich 24 g Aluminiumchlorid zugab, nach kurzem Erhitzen im Wasserbade 80% der theoretischen Ausbeute an Amid der Pentamethylbenzoesäure. (Siehe wegen dieser Säure auch Seite 591 und 385.)

Die vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs sollte nach ELBS eine solche sein. Fürs erste dient er als Verdünnungsmittel, welches eine langsame ruhige Umsetzung sichert. Dann hält er beim Erwärmen die Temperatur stets in der für die Reaktion günstigsten Höhe von etwa 50°, und verhindert er, daß bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmasse ein Teil von ihr verharzt. Gerade dieser letztere Umstand hat sich ELBS überzeugt hat, besonders wesentlich. Später hat er<sup>3</sup> aber gefunden, daß der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs doch für manche Aluminiumchloridreaktionen zu niedrig liegt, und benutzte höher siedende Lösungen von Petroläther als Verdünnungsmittel.

So liegt die günstigste Temperatur für die Bildung von Phenylbenzoylbenzoesäure aus Diphenyl und Phtalsäureanhydrid



gegenwart unseres Chlorids zwischen 90—100°, weshalb Petroläther von diesem Siedepunkt verwandt wurde.

Diese Methode giebt im allgemeinen sehr gute Resultate beim Benzol und seinen Homologen. Weniger gut sind sie bei komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche läßt. Im Kern halogenierte Körper reagieren schlecht, Nitrokohlenwasserstoffe<sup>4</sup> so gut wie nicht.

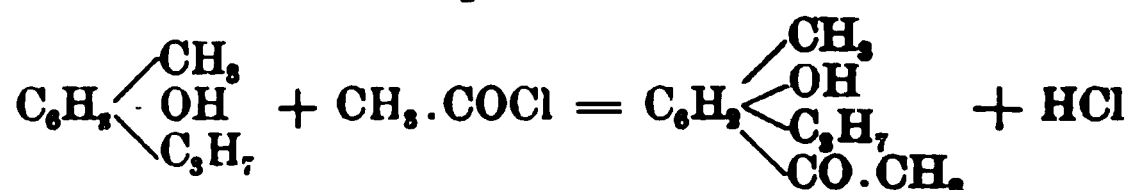
Gerade dieser zuletzt angegebene scheinbar recht unerfreuliche Mangel der Methode hat aber zu einer bedeutend erweiterten Anwendungsfähigkeit der FRIEDEL-CRAFTSchen Synthese durch BEHN<sup>5</sup> geführt. Von der Beobachtung ausgehend, daß Nitrobenzol und seine Homologen die Eigenschaft haben, die bei dieser Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen zu lösen, wurden von ihm diese Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für die Synthese von Phenolketonen untersucht. Die von Erfolg gekrönten Versuche haben, daß die Ausbeuten und die Reinheit der Produkte besser als bei

<sup>1</sup> Ann. 244. 50. — <sup>2</sup> Dissertation. Rostock. 1888. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 41. 147.

<sup>4</sup> B. 25. 3523. — <sup>5</sup> D. R.-P. 95901.

der NENCKI- und SIEBERSchen Methode sind, die Chlorzinkeisessig zur Darstellung dieser Körper benutzen.<sup>1</sup> BEHNS Verfahren macht also die Reaktion bei Anwesenheit von Halogen- oder Alkylgruppen im Kern des Kohlenstoffs brauchbar.

Er löst z. B. 10 g Thymol in 50 ccm Nitrobenzol. Die Lösung wird mit einem Überschuss der berechneten Menge von Acetylchlorid versetzt und dann werden allmählich 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Wenn die Salzsäuregasentwicklung aufgehört hat, wird die Reaktionsmasse durch Tragen in kaltes Wasser zersetzt, sodann kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten mit einem Lösungsmittel wie Äther geschüttelt. Der ätherischen Lösung wird das Thymolketon durch Zugabe von Alkalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Säure wieder ausgeschieden. Die Ausbeute an dem neuen Körper

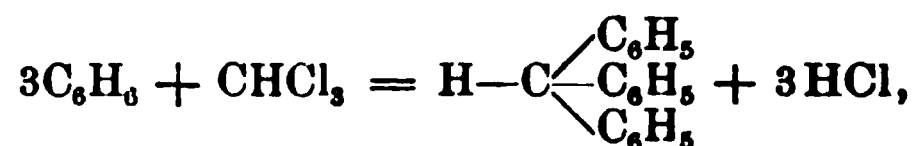


ist fast quantitativ.

In einigen Fällen genügt für das Gelingen der Kondensation nicht die Reaktionstemperatur, sondern äußere Wärmezufuhr ist nötig. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung.

Wir kommen nun zur Verwendung des Benzols an der Reaktion bei der Darstellung des Triphenylmethans.

Als beste Darstellungsweise des Triphenylmethans galt die Veresterung von 1000 g Benzol, 200 g Chloroform und 300 g Aluminiumchlorid,



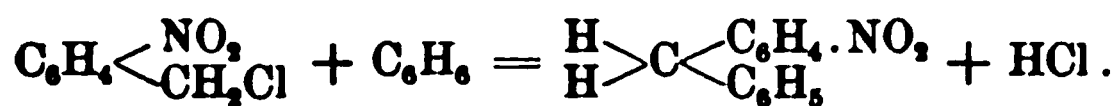
wobei eine Ausbeute von etwa 150 g Triphenylmethan erhalten wird. In seiner Arbeit über das sehr wechselnde Verhalten der Aluminiumchloride, die wir bereits anführten, giebt dann BILTZ an, daß man die gleiche Ausbeute ein wenig bessere Ausbeute unter Anwendung reinen Aluminiumchlorids nach folgender Vorschrift erhält. Zu einem Gemisch der angegebenen Mengen Chloroform und Benzol, welches mit Chlorcalciumstücken durch ein etwa 12 Stunden Stehen getrocknet ist, werden 100 g Aluminiumchlorid, das ist also nur die bis dahin übliche Menge, in etwa acht Portionen binnen 30—40 Minuten eingetragen. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumchlorids beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen wartet man, bis die Masse unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung in Bewegung getreten ist, wobei es gut ist, durch direktes Sonnenlicht oder schwache Wärme die Umsetzung einzuleiten. Währenddessen ist der Kolben mit einem Rückflusskühler und dieser mit einem Ableitungsrohr und Auffangvorrichtung für die entweichenden Gase und Dämpfe versehen. Nach Zusatz der angegebenen Menge Aluminiumchlorid läßt man die Mischung eine Stunde stehen und schüttelt nach dem Erkalten mit Wasser durch, wobei sich die dunkle benzolische Schicht hell grünlichbraun färbt, trocknet, destilliert das überschüssige Benzol ab.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 23. 147.

mannt in üblicher Weise durch eine Destillation des Rückstandes bildete Diphenylmethan vom Triphenylmethan und beide von einem destillierenden Rückstand, und krystallisiert das Triphenylmethan aus um. Eine Vermehrung der Aluminiumchloridmenge verbessert die Ausbeute nicht, eine Verminderung giebt schlechtere Ausbeuten; das gleiche Fall, wenn das Gemisch länger als eine Stunde im Sieden erhalten weil sich dabei Diphenylenphenylmethan vom Schmelzpunkt 145°,

$\text{CH.C}_6\text{H}_5$ , bildet, dieses aber vom Triphenylmethan nur durch ein lang-  
sames Umkrystallisieren zu trennen ist.

Mit einem ähnlich grossen Überschuss von Benzol als Verdünnungs-  
mittel arbeiteten GEIGY und KÖNIGS<sup>1</sup> bei der Darstellung des o-Nitrodiphenyl-  
methans. Zu seiner Darstellung löst man nach ihnen 20 g o-Nitrobenzylchlorid  
in 80 g Benzol und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich  
40 g Aluminiumchlorid ein.



Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab.  
Man schüttelt den ganzen Kolbeninhalt mit Wasser durch, hebt die Benzol-  
schicht ab und destilliert das Benzol über. Dabei bleibt das o-Nitrodiphenyl-  
methan als ein nicht unzersetzt destillierendes, dunkel gefärbtes, schweres Öl  
zurück. Da dasselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr langsam über-  
geht, so wurde es in der Weise gereinigt, dass man es in einem Kolben im  
Wasserdampf allmählich auf 160—170° erhitzte und gleichzeitig stark überhitzten  
Wasserdampf durchstreichen liess. Zuerst geht mit den Wasserdämpfen noch  
Benzol über, dann folgt sehr bald das o-Nitrodiphenylmethan, welches  
leichter ist als Wasser. Dasselbe wird mit Äther aufgenommen, und die  
Ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des  
Äthers erhält man ungefähr ebensoviel o-Nitrodiphenylmethan, als man  
o-Nitrobenzylchlorid angewendet hat.

Wie etwa 12 Jahre später GABRIEL und STELZNER<sup>2</sup> angegeben haben,  
kann man die gleiche Ausbeute erreichen, wenn man statt des grossen Benzol-  
schusses ein viel kleineres Volumen Schwefelkohlenstoff anwendet. Der  
Vorteil ist aber der, dass das Produkt zugleich reiner ausfällt, wie wir  
aus ihren Mitteilungen ersehen.

Sie schütteten in eine Lösung von 20 g o-Nitrobenzylchlorid in 80 ccm  
trockenem Benzol und 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, die sich in einem  
Kolben mit Rückflusskühler befand, zunächst 20 g gepulvertes Chloraluminium  
(reines käufliches von KAHLBAUM) und fügten, als die Reaktion durch  
das Erwärmen in Gang gesetzt war und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nachzulassen  
war, noch 20 g desselben Aluminiumchlorids hinzu. Als die Entwicklung  
von Chlorwasserstoff wieder nachliess, wurde der Kolbeninhalt zum Sieden  
erhitzt und die Operation nach zwei Stunden — vom Eintragen der ersten  
Portion Chloraluminium an gerechnet — unterbrochen. Der Kolbeninhalt  
wurde unter Kühlung mit Leitungswasser ganz allmählich mit Wasser und

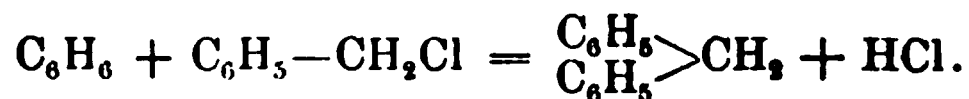
<sup>1</sup> B. 18. 2402. — <sup>2</sup> B. 29. 1303.

Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt, bis die zähe, schwarze Masse vom Boden und von den Wandungen des Kolbens verschwunden war. Die obere (Benzol-) Schicht wurde abgehoben, filtriert, wobei nur Spuren des schwarzen Harzes zurückblieben, und eingedampft; es hinterblieb o-Nitrodiphenylmethan (18—22 g). Dieses Rohprodukt läßt sich, ehe man es zuvor durch Ablassen mit 160° heißem Dampf reinigt, mit Salzsäure und Eisessig zu o-Nitrobenzophenon  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \cdot \text{NO}_2$  (Ausbeute ca. 17 g) oxydieren.

### Ersatz des Aluminiumchlorids durch metallisches Aluminium in Gegenwart von Salzsäure oder Quecksilberchlorid.

Der bereits besprochenen Unzuverlässigkeit des Aluminiumchlorids, wenn man es nicht frisch durch Sublimation bereitet hat, hat RADZIEWICZ<sup>1</sup> dadurch abzuhelpen gesucht, daß er an seiner Statt Aluminiumspäne in salzsaures Gas bzw. Quecksilberchlorid angewendet hat. Bei dem Gebrauche eines großen Überschusses eines geeigneten Verdünnungsmittels, als welches oft das eine der Ausgangsmaterialien dienen kann, geht die Reaktion von statten und man erhält mehr oder weniger dieselbe Ausbeute, wie unter denselben Umständen gutes Aluminiumchlorid giebt.

Zur Darstellung von Diphenylmethan leitete er in das Gefäß, in welchem sich 325 g Benzol und 2 g Aluminiumspäne befanden, 20 Minuten lang gasförmige Salzsäure ein und ließ hierauf einige Stunden in Ruhe. Die Aluminiumspäne blieben anfangs unverändert, erst nach 1—2 Stunden erfolgte eine lebhaftere Entwicklung von Wasserstoffblasen, die Aluminiumspäne verloren ihren Metallglanz, nahmen eine braune Farbe an und das Benzol wurde trübe. Hierauf wurden 50 g Benzylchlorid mittels eines Hahntrichters tropfenweise zugesetzt, wobei gleichzeitig das Gefäß mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Die Reaktion trat alsbald unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein; die Aluminiumspäne färbten sich allmählich dunkel und gingen in Lösung. Nach Verlauf von 18 Stunden stellte das Reaktionsprodukt eine Masse mit zwei scharf abgegrenzten Schichten dar, welche, vermischt, wieder trennten; die untere war bedeutend dunkler. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Mittels fraktionierter Destillation wurden 42 g an Diphenylmethan, also 63% der theoretischen Ausbeute, erhalten.



Zur Darstellung von Äthylbenzol wurden 400 g Benzol nach Zugabe von 3 g Aluminiumspänen mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Einige Minuten nachdem die Späne unter dem Einfluß der Salzsäure schon die braune Farbe angenommen hatten, wurden tropfenweise 200 g Äthylbromid zugesetzt; es trat eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Behuf der Vergrößerung der Ausbeute wurden entsprechend seinen Anschauungen auf Seite 590, nachdem die Reaktion sich 48 Stunden in der Kälte vollzogen

<sup>1</sup> B. 28. 1135.

Noch weitere 500 g Benzol und 1 g Aluminiumspäne dazu gegeben. Das Gemisch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, anfangs schwach, bis zum Sieden, erhitzt. Ähnlich wie beim Diphenylmethan gingen hier die Aluminiumspäne in Lösung und das flüssige Reaktionsprodukt in zwei scharf getrennten Schichten. Untersuchungen einer jeden dieser Schichten zeigten, daß die untere vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten, die obere vorwiegend Äthylbenzol mit verhältnismäßig kleinen Mengen von Di- und Triäthylbenzolen enthielt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium getrocknet. Durch fraktionierte Destillation wurden daraus 136 g Äthylbenzol, also 70% Ausbeute erhalten, nebst einer kleinen Menge höher siedender Produkte.

Bei der Darstellung von Isopropylbenzol aus Benzol und Isopropylbromid wurde 66% Ausbeute erzielt. Die Methode eignet sich aber nicht zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol, weil wahrscheinlich das Aluminium reduzierend auf das Chloroform wirkt, denn man erhält sehr reichlich Diphenylmethan.

Quecksilberchlorid und Aluminium wirken unter Feuererscheinung aufeinander ein. Man erhält Quecksilber und Aluminiumchlorid. Zur Darstellung von Äthylbenzol unter Benutzung dieser Reaktion verfuhr er so, daß er zu einem Gemisch von 410 g Benzol, 6 g Aluminiumspänen und 90 g Quecksilberchlorid, welches mit Eis gekühlt wurde, allmählich 205 g Äthylbromid in einen Hahntrichters tropfenweise hinzufügte. Während der Reaktion, sobald nach dem Zusatz der ersten paar Tropfen Äthylbromid eingegeben war, entwickelte sich lebhaft Halogenwasserstoff. Nach beendeter Entwicklung wurde das Reaktionsprodukt noch einige Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Inhalt mit kaltem Wasser zersetzt, ausgewaschen und mittels Calciumchlorid getrocknet. Bei fraktionierter Destillation des Produktes wurde erhalten:

- 106 g Äthylbenzol, entsprechend 53% Ausbeute;
- 14 g Kohlenwasserstoffe, welche von 170—200° siedeten und
- 20 g über 200° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Quecksilberchlorid unterlag während der Reaktion nur teilweise der Reaktion zu Quecksilberchlorür und Quecksilber, ein Teil blieb unangegriffen.

### Ameisensäure.

Die Ameisensäure mag zu inneren Kondensationen verwertbar sein. So berichtet BERTRAM und WAHLBAUM<sup>1</sup> mit, daß die Überführung des Lavendelalkohols  $C_{10}H_{18}O$  zum Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  am besten durch Erwärmen eines Gemisches gleicher Teile Lavendelalkohol und Ameisensäure vom spez. Gewicht 1,22 auf 30° bewirkt wird. Die eintretende Reaktion bringt die Temperatur auf 60° und die Flüssigkeit teilt sich bald in zwei Schichten, die obere aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Destillation derselben im

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 45. 601.

so viel Schwefelsäure, daß sie stark sauer reagiert, verjagt die unvollständige Blausäure durch weiteres Kochen, fällt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat in einer flachen Schale mit gespanntem Wasserdampf bis zum dicken Sirup. Der letztere beginnt bei Kälte nach mehreren Tagen zu krystallisieren und scheidet in einigen Tagen den größten Teil des  $\alpha$ -Heptonsäurelactons ab. Um die Krystalle von der dicken dunklen Mutterlauge zu trennen, wird die Masse mit 80 prozentigem Alkohol angerieben und an der Saugpumpe abfiltriert oder besser in einer Centrifuge abgeschleudert. 18,5 kg Traubenzucker lieferten von diesem Produkt 6,5 kg. Aus der Mutterlauge wurde durch Abdampfen und Abkühlen noch 850 g desselben Materials erhalten. In der letzten Mutterlauge ist dann noch die  $\beta$ -Heptonsäure enthalten. Durch Lösen in Wasser und Zugabe von Alkohol wurde das  $\alpha$ -Lakton rein erhalten.

Auch die von MAQUENNE und KILIANI gegebene Vorschrift zur Bereitung der  $\alpha$ -Galaheptonsäure liefert ein ziemlich unreines Produkt, wurde deshalb von E. FISCHER<sup>1</sup> folgender Art abgeändert. 100 g Galaktose werden in 150 g Wasser warm gelöst, in einer Flasche mit Korkstopfen auf 0° abgekühlt und mit 28 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Man fügt der Mischung noch 2—3 Tropfen Ammoniak zu und läßt die Mischung im Eiswasser stehen. Im Laufe von 24 Stunden scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag von  $\alpha$ -Galaheptonsäureamid krystallinisch ab. Das selbe ist rein weiß, und wird abfiltriert. Ausbeute ungefähr 25% der angewandten Galaktose. Läßt man 3 Tage im Eiswasser stehen, so beträgt die Ausbeute 50%, aber das Produkt ist gelbgrau und die Mutterlauge braun gefärbt. Die letztere dient zur Bereitung der  $\beta$ -Galaheptonsäure.

Bei der Anlagerung von Blausäure an  $\alpha$ -Galaheptose entsteht bei Kälte das Cyanhydrin, welches aber schon bei Zimmertemperatur teilweise in das Amid übergeht. Wegen der besseren Ausbeute und größeren Reinheit der Produkte empfiehlt es sich, die beiden Reaktionen in getrennten Operationen auszuführen. Zur Bereitung des ersteren löst FISCHER<sup>2</sup> deshalb reine Galaheptose in 10 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, fügt 2 ccm wasserfreie Blausäure und einen Tropfen Ammoniak hinzu. Läßt man die Mischung bei 0° stehen, so beginnt schon nach einer halben Stunde die Ausscheidung des Cyanhydrins, und nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit in einen dicken krystallinischen Brei verwandelt. Nach 24 Stunden wird die farblose Masse mit wenig eiskaltem Wasser verrührt und abgesaugt. Man erhält davon ungefähr die dem angewandten Zucker gleiche Menge. Erwärmt man 10 g dieses Cyanhydrins in fein gepulvertem Zustande mit der gleichen Menge Wasser 12 Stunden auf 50—60°, so ist der Übergang in das Amid vollendet.

### Ammoniumvanadinat.

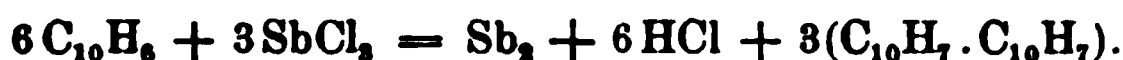
Die Kondensation zwischen 130 kg Anilinchlorhydrat, 77 kg Toluolphenol und 200 kg Anilinöl, die bei 120° ausgeführt wird, soll durch Zugabe von 0,5 kg vanadinsaurem Ammonium<sup>3</sup> wesentlich erleichtert werden.

<sup>1</sup> Ann. 288. 141. — <sup>2</sup> Ann. 288. 148. — <sup>3</sup> D.R.-P. 84293.



### Antimontrichlorid.

Antimontrichlorid hat SMITH<sup>1</sup> ein Mittel zur Verbesserung der Ausn zu kondensierenden Kohlenwasserstoffen gefunden. Leitet man in durch eine glühende Röhre, so erhält man Isodinaphtyl  $C_{10}H_7-C_{10}H_7$  geringer Menge; leitet man aber Antimonchlorid zugleich mit durch, t dieses in den Kondensationsprozeß ein, und außer Salzsäure bilden amehr reichliche Mengen des gesuchten Körpers.

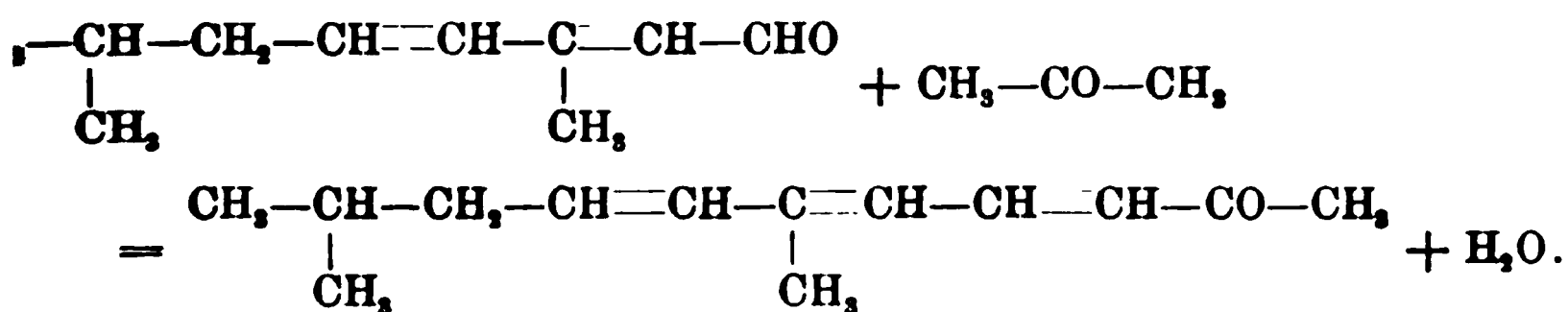


Antitetrachlorid leistet bei dieser Reaktion noch bessere Dienste, indem Dichlorid übergeht, doch scheinen sich in seiner Gegenwart immer zu-gechlorte Produkte zu bilden. Benzol lieferte mit ihm in kurzer Zeit reichlich Diphenyl.)

### Bariumhydroxyd.

Das Barythydrat hat durch TIEMANN und KRÜGER<sup>2</sup> seine technisch so gewordene Anwendung zur Kondensation von Citral mit Aceton zum lehen Veilchenöl, zum Pseudojonon, gefunden.

Da Citral ein Aldehyd ist, sollte es sich, wie die meisten dieser, mit a kondensieren lassen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.



Kondensation erfolgt, wenn man gleiche Gewichtsteile von Citral und n mehrere Tage mit einer alkalischen Flüssigkeit, zweckmäßig mit einer igten Lösung von Bariumhydrat, schüttelt. Man nimmt die Reaktions-kte in Äther auf und unterwirft den beim Abdampfen des Äthers nden Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation, i man die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraktion ert auffängt. Man vertreibt daraus unangegriffenes Citral, unverändert benes Aceton und flüchtige Kondensationsprodukte des letzteren im gen Dampfstrom und fraktioniert das zurückbleibende Öl nochmals im um. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraktion be- aus dem gesuchten ungesättigten Keton, welchem sie den Namen Pseudo- gaben.

BÖTTINGER<sup>3</sup> hat die Brenztraubensäure  $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$  mit Baryt- t kondensiert. Er versetzte zu dem Zwecke 5 Teile Brenztraubensäure l Teilen krystallisiertem Hydrat nebst so viel Wasser, daß das Gemisch

<sup>1</sup> B. 9. 467. — <sup>2</sup> B. 26. 2692. — <sup>3</sup> Ann. 172. 241.



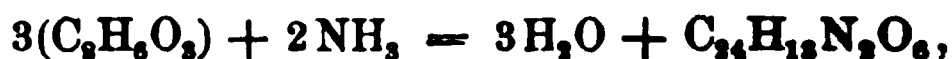
bei 140° siedete,<sup>1</sup> und erhielt als Kondensationsprodukte Brenzweinsäure und Uvinsäure (s-Methylisophtalsäure). Wir sehen, es handelt sich bei Ketonsäure um innere Kondensationen, die an die des Acetons zu erinnern.

### Benzotrichlorid.

Benzotrichlorid kann nach WITTENBERG<sup>2</sup> zur Gewinnung von cyanin, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, durch Kondensation von Acetessigester und Resorcin<sup>3</sup> doch liefert konzentrierte Schwefelsäure weit bessere Ausbeuten.

### Blausäure.

LORENZ<sup>3</sup> giebt an, daß sich Piperonal und alkoholisches Ammoniak in Gegenwart von etwas Blausäure in anderer Weise kondensieren, als dieselbe. Mit Blausäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung



und der entstandene Körper schmilzt bei 213°. Ohne diese entsteht ein Körper von derselben Summenformel, der aber bereits bei 172° schmilzt und sich auch sonst abweichend verhält (vielleicht stereochemische Verschiedenheit). Ob Blausäure auch in sonstigen Fällen in besonderer Weise kondensationsfördernd zu wirken vermag, ist nicht bekannt.

### Borsäure.

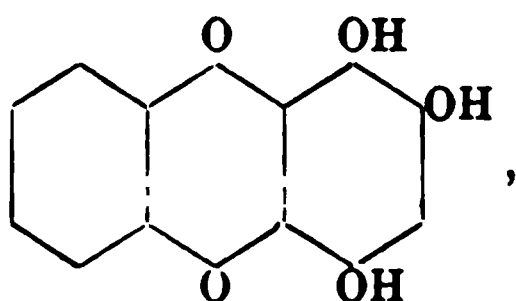
Während gewisse Oxyanthrachinone, wie z. B. Purpurin, Tetraoxynchinon u. s. w. äußerst leicht mit Ammoniak unter Bildung stickstoffhaltiger Farbstoffe reagieren, reagieren Anilin, seine Homologen und Analoga in Gegenwart von Kondensationsmitteln, von denen Borsäure<sup>4</sup> das geeignetste zu sein scheint. Die Reaktion ist aber auch in Gegenwart von Salzen und ähnlichen Mitteln durchführbar. Doch sei bemerkt, daß nitrierte Anthrachinone<sup>5</sup> hinwiederum sich ohne Anwendung von Kondensationsmitteln nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit primären Aminen kondensieren. Meist geht die Reaktion aber mit Borsäure überraschend glatt von statten und tritt bei einzelnen Kombinationen schon bei Wasserbadtemperatur ein, während man bei anderen etwas höher, auf 130—200°, erhitzen muß. In den meisten Fällen entsteht kein einheitliches Reaktionsprodukt. Aus dem Reaktionsprodukt können aber durch fraktionierte Krystallisation oder in einigen Fällen durch Behandeln mit alkalischen Lösungsmitteln wie Ätznatron, kohlensaurem Natrium verschiedene Körper isoliert werden, welche in verschiedenen Graden substituierte Derivate des betreffenden Oxyanthrachinons darstellen.

<sup>1</sup> Ann. 208. 126. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 26. 67.

<sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 24. 126. — <sup>4</sup> D. R.-P. 86150.

<sup>5</sup> D. R.-P. 89090.

Man erhitzt z. B. 10 kg Purpurin

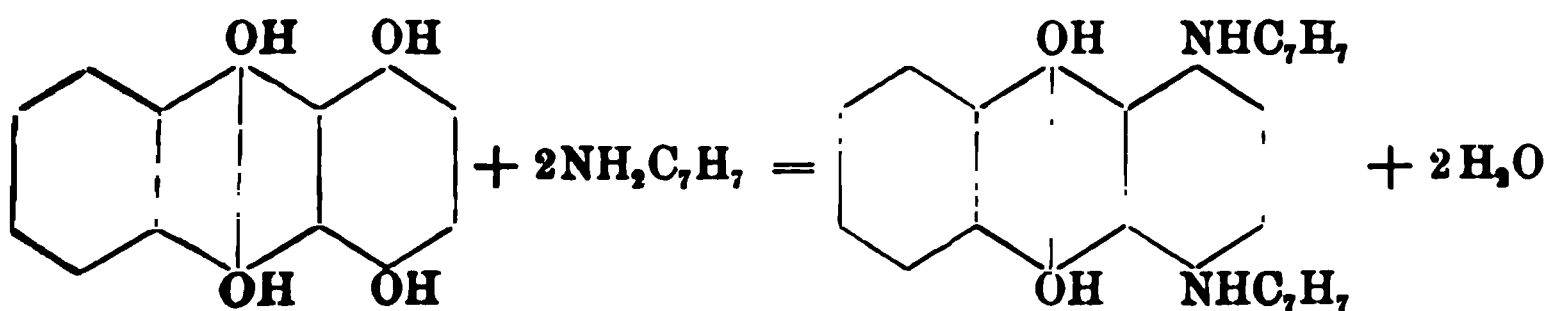


krystallisierte und bei 100° getrocknete Borsäure und 100 kg Anilin 130°, bis die Schmelze eine blauviolette Farbe angenommen hat, welche bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Ein großer Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich schon während der Operation in Krystallen

Durch Umkrystallisieren aus Anilin erhält man es rein. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel  $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6H_5)_2$ , es also hier zwei Hydroxyle des Purpurins durch den Aminrest ersetzt worden. Ferner<sup>1</sup> wurde dann gefunden, daß die Kondensation von Di-, Tri- und Oxyanthrachinonen mit primären Aminen derart verläuft, daß zuerst nur eine Hydroxylgruppe des Oxyanthrachinons durch den Rest des betreffenden Amins substituiert wird, und erst im weiteren Verlauf der Reaktion oder bei stärkeren Reaktionsbedingungen eine zweite Hydroxylgruppe in gleicher Weise ersetzt wird. Man kann daher Monosubstitutionsprodukte statt mit einem gleichen Amin auch mit beliebigen anderen Aminen kondensieren, und Disubstitutionsprodukte herstellen, welche die Reste von verschiedenen Aminen enthalten.

Man erhitzt z. B. 10 kg anilinmonosubstituiertes Purpurin  $C_{10}H_7O_4(NHC_6H_5)$ , zu einer zuverlässigen Darstellung wie bei den Salzsäurekondensationen finden, 100 kg  $\beta$ -Naphthylamin und 10 kg krystallisierte Borsäure so lange auf 130°, bis die Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und zur Entfernung des überschüssigen  $\beta$ -Naphthylamins sowie der Borsäure mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Pyridin erhält man das anilinnaphthylaminmonosubstituierte Purpurin  $C_{10}H_6O_3(NHC_6H_5)(NHC_{10}H_7)$  in braunen Krystallen. Auch Oxyanthrachinolinchinone, sowie Sulfosäuren dieser und der Oxyanthrachinone sind auf diesem Wege mit primären aromatischen Aminen kondensiert worden.

10 kg Chinizarinhydrür, dessen Darstellung wir bei den Zinkstaubkondensationen finden, 100 kg p-Toluidin<sup>2</sup> und 5—10 kg Borsäure werden im Borsäure- oder Wasserstoffstrom während einiger Stunden auf 90—100° erhitzt. Die den Borsäureester (siehe bei der Hydroxylierung von Anthrachininderivaten mit rauchender Schwefelsäure im Kapitel „Oxydation“) des Chinizarinringgrüns enthaltende gelbgrün gefärbte Schmelze wird hierauf in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei der Borsäureester rasch zerfällt. Das erhaltene Leukochinizarinringgrün

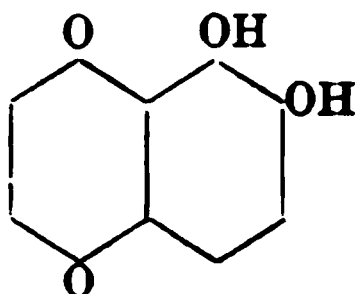


<sup>1</sup> D. R.-P. 86589. — <sup>2</sup> D. R.-P. 91152.

wird dann abfiltriert, gewaschen und ohne vorherige Trocknung am Luftstrom umkrystallisiert. In reinem Zustande ist es durch groÙe Krystallföhigkeit ausgezeichnet.

Zwar reagiert Chinizarinhydrür auch mit p-Toluidin sowie mit anderen Aminen<sup>1</sup> direkt, aber es bilden sich viele Nebenprodukte, während die Gegenwart der Borsäure den Prozess zu einem in ganz glatter Weise verlaufenden macht, indem sie die Hydroxylgruppen verestert, und so ihre Beweglichkeit aufhebt, wie wir im Kapitel „Estergewinnung“ schon erwähnten (siehe S. 58).

#### Naphtazarin



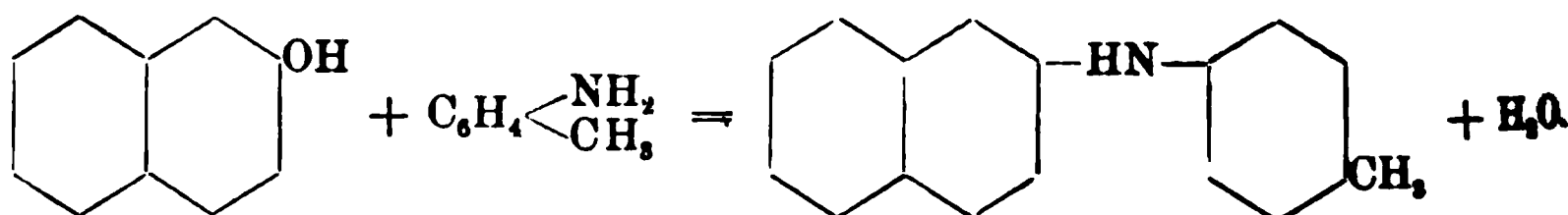
läßt sich in wässriger Suspension (Teigform, was gewiß eine seltsame Erscheinung ist) mit aromatischen Aminen äußerst leicht kondensieren. Auch ein Kondensationsmittel nicht absolut nötig ist, ist es doch hier gut, Borsäure anzuwenden. Dabei verfährt man so: 1000 kg Naphtazarin<sup>2</sup> in Teigform von 20% Trockengehalt werden unter Umrühren in einer Lösung von 200 kg Anilin in 600 kg Essigsäure von 30% verdünnt. Nun werden der Reaktionsmasse 200 kg Borsäure zugefügt, und wird die Temperatur 12 Stunden auf 40° gehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn man in einer Probe kein Naphtazarin mehr nachweisen kann, was man dadurch erkennt, daß sich die Probe in Natronlauge mit rotvioletter statt mit dem Naphtazarin charakteristischen kornblumenblauen Farbe auflöst.

Man gießt in Wasser, filtriert und wäscht neutral, worauf der Farbstoff in Teigform Verwendung finden soll, oder durch fünfstündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure dazu vorher in eine Sulfosäure übergeführt wird.

#### Calciumchlorid.

FRIEDLÄNDER<sup>3</sup> fand, daß unter den von ihm festgestellten Bedingungen Calciumchlorid für manche Kondensationen wohl in Betracht kommt.

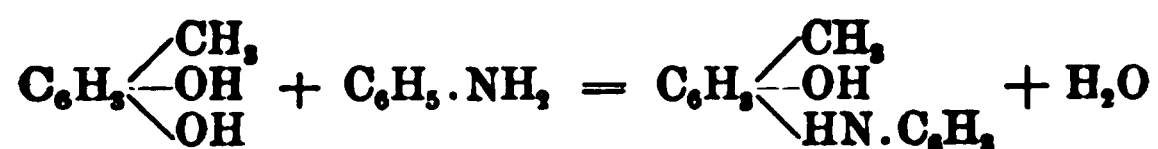
Er konstatierte, daß wenn man im Einschlußrohr 1 Mol. Naphtol 2 Mol. trockenes Anilin in theoretischen Mengen mit gepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium 9 Stunden auf 180° erhitzt, die Ausbeute 98% der Theorie erreicht, und daß β-Naphtol in gleicher Weise mit 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium behandelt 97,7% der Theorie an p-Tolyl-β-Naphtylamin liefert



<sup>1</sup> D. R.-P. 91149. — <sup>2</sup> D. R.-P. 101525.

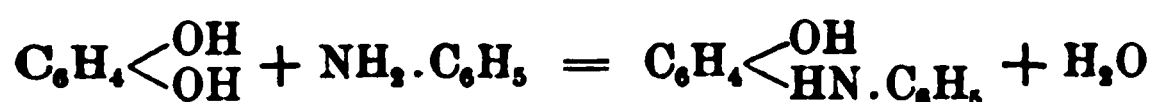
<sup>3</sup> B. 16. 2079.

und BUCH<sup>1</sup> erhitzen eine Mischung von 1 Teil Orcin, 2 Teilen  
1 Teil wasserfreiem Chlorcalcium



Luftrohr 8 Stunden auf 260—270°. Der Inhalt des Rohres war  
schmelzflüssiges Öl, das über dem Chlorcalcium stand. Was bei der  
Destillation zwischen 330 und 370° überging, wurde seinerseits  
mit Wasserdampf nochmals übergetrieben. Aus dem Destillat  
jetzt das Phenyl-m-oxytolylamin in Krystallen ab.

Man nach DENINGER<sup>2</sup> 50 g Anilin und 59 g Brenzkatechin



Chlorcalcium und wenig fester Kohlensäure — zum Zweck eines hohen  
bei verhältnismässig niedriger Temperatur — im Autoklaven 24 Stun-  
den 80°, so erhält man o-Oxydiphenylamin in guter Ausbeute. Der

Autoklaven ist eine teerige Masse, die man mit heissem Wasser  
herausbringt und mit Salzsäure digeriert, solange sich noch etwas

Lösungen werden mit Tierkohle behandelt und kochend filtriert,  
so ihnen namentlich nach Zusatz von etwas Zinnchlorür das salz-  
oxydiphenylamin farblos erhalten wird.

### Chlorkohlenoxyd.

Chlorkohlenoxyd<sup>3</sup> scheint technisch als Kondensationsmittel An-  
zu finden.

### Diäthylamin

(Piperidin, Anilin, Äthylamin u. s. w.).

REVENAGEL<sup>4</sup> fand im schon erwähnten Diäthylamin ein erstaunlich  
gutes Kondensationsmittel für Körper vom Typus des Acetessigesters  
hydroxyden, woran sich die weitere Beobachtung schloß, daß eine ganze  
Reihe primären und sekundären Aminen als Kondensationsmittel für  
andere ebenso brauchbar sind. Wir sehen hier somit Abkömmlinge des  
Ammoniaks selbst als Kondensationsmittel bei weitem über-  
legen. Also wie so oft (siehe Seite 250) ist das Anfangsglied der Reihe  
nicht das für eine bestimmte Art von Reaktionen brauchbarste.  
Aber im Ammoniak ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkylreste  
beweglich gemacht. Damit ist also weiter die Möglichkeit gegeben,  
nach der Zahl der Alkyle an sich und durch ihre Anzahl den Einfluß des  
Kondensationsmittels in Bezug auf das zu kondensierende Material abzutönen.  
Die große Anzahl von Arbeiten<sup>5</sup> hat er dann näheres hierüber mit-

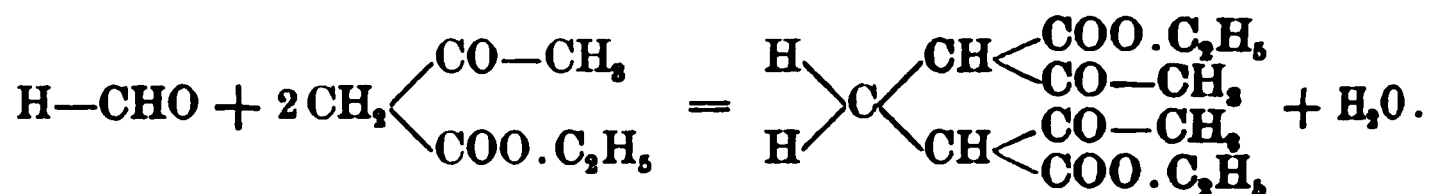
<sup>1</sup> *pr. Ch.* 2. 38. 539. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 2. 50. 89. — <sup>3</sup> *D. R.-P.* 62539.  
*m.* 281. 25. — <sup>4</sup> *B.* 27. 2345. *B.* 29. 172 und *B.* 31. 2773 u. s. w.

hyden mittels primärer Amine scheint es nach KNOEVENAGEL<sup>1</sup> in meinen gleichgültig zu sein, in welcher Reihenfolge man die drei Reagentien Aldehyd, Amin und Malonsäure aufeinander einwirken läßt. Die Reaktion scheint stets so zu verlaufen, daß der Aldehyd zunächst auf das Amin unter Bildung einer Alkylidenaminbase einwirkt, welche ihrerseits dann unter Bildung einer Alkylidenmalonsäure auf die Malonsäure unter Rückbildung desamins wirkt. Die entstehenden ungesättigten Derivate der Malonsäurereihe verlieren unter den betreffenden Reaktionsbedingungen zugleich ein Molekül Kohlensäure und liefern so aromatische Säuren der Akrylsäurereihe. Nur wenn den betreffenden ungesättigten Malonsäurederivaten Gelegenheit zu intramolekularer Wasserabspaltung gegeben ist, bleibt die Kohlensäureentwicklung aus, und es entstehen die Anhydride dieser Alkylidenmalonsäuren so z. B. aus Malonaldehyd und Salicylaldehyd die Cumarincarbonsäure.

Wir lassen nun Angaben folgen, wie sie KNOEVENAGEL in seinen Patenten niedergelegt hat, welche uns die praktische Ausführung der Reaktion an einer Reihe von Aldehyden und Estern zeigen.

Die Darstellung des Methylendiacetessigesters (Diacetylglutarsäuremethyl ester) aus 1 Mol. Formaldehyd (in ca. 40prozentiger wässriger Lösung) und 2 Mol. Acetessigester erfolgt so:

Man bringt 3 kg Acetessigester<sup>2</sup> mit 1 kg wässrigem Formaldehyd zusammen, kühlt die Mischung auf ca. 5° ab, giebt 10 g Diäthylamin hinzu und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 15° steigt.



Bei dieser Temperatur läßt man 3 Tage lang stehen, destilliert ab und entfernt mit Wasserdampf das Diäthylamin und den überschüssigen Acetessigester, und erhält so ein dickflüssiges Öl, welches aus nahezu reinem Methylendiacetessigester besteht, der selbst im Vakuum nicht unzersetzt siedet, in demselben bei 20 mm Druck zwischen 190 und 205° übergeht.

Behandelt man 3 kg reinen Acetessigester mit 110 g reinem Acetaldehyd und 30 g Diäthylamin unter den gleichen Bedingungen, so erstarrt das Reaktionsgemisch zu Krystallen von Äthylidendiacetessigester, der bei 8° schmilzt.

„Läßt man bei dieser Art Kondensation die Temperatur höher steigen oder wendet man wesentlich mehr Diäthylamin an, so entstehen andere Produkte, aus denen sich kein fester Äthylidenacetessigester isolieren läßt.“

Die Verwendung des Äthylamins zeigen auch folgende Beispiele:

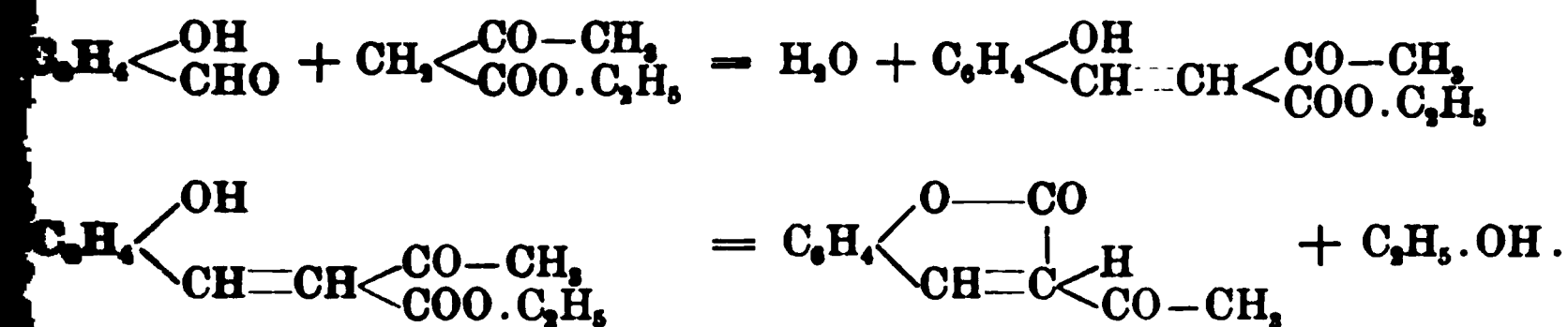
Man<sup>3</sup> mengt 1600 g Malonsäureester mit 1520 g Citral und kondensiert mit 30—50 g Äthylamin. Das Kondensationsprodukt wird nach Entfernung des Äthylamins durch Waschen mit verdünnter Säure und Wasser im Vakuum destilliert.

Versetzt man 1300 g Acetessigester mit 1220 g Salicylaldehyd und mit 30—50 g Äthylamin, so erhält man an Stelle des zuerst entstehenden

<sup>1</sup> D. R.-P. 97735. — <sup>2</sup> D. R.-P. 74885.

<sup>3</sup> D. R.-P. 94132.

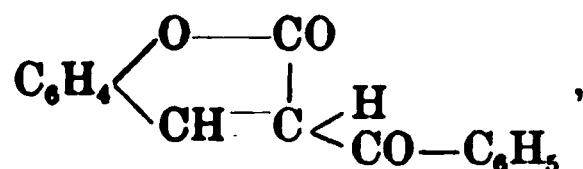
Salicylidenacetessigesters unter gleichzeitiger Alkoholabspaltung Acet-



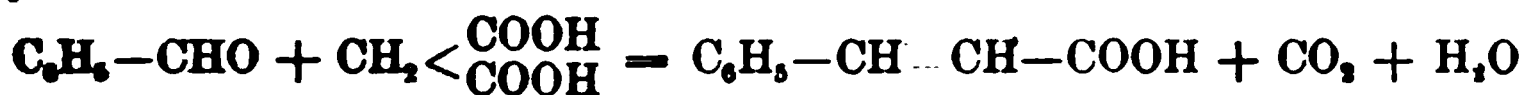
Eine weitere Piperidinverwendung zeigt folgende Synthese.

Man mengt 1300 g Acetessigester mit 440 g Acetaldehyd und giebt 100 g Piperidin unter starker Kühlung hinzu. Nach beendigter Kondensation wird das Piperidin durch Waschen mit saurem Wasser entfernt, und das Öl im Vakuum destilliert, wodurch man zum Äthylidenacetessigester gelangt. Oder 1170 g Benzylcyanid und 1060 g Benzaldehyd werden mit 100 g Piperidin in der Kälte kondensiert. Es entsteht Benzylidenbenzylcyanid ( $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril).

Dass auch Anilin für diese Art von Synthesen geeignet ist, zeigt folgende Arbeit von KNOEVENAGEL,<sup>1</sup> der zufolge er 1920 g Benzoylessigester mit 930 g Salicylaldehyd mengt und durch Zusatz von ca. 100 g Anilin kondensiert. Dem entstehenden in Wasser unlöslichen Krystallbrei wird das Anilin durch Auswaschen mit salzsaurem Wasser entzogen, worauf er umkrystallisiert. Er ist Benzoylcumarin



Das aus dem primär gebildeten Salicylidenbenzoylessigester durch sofortige Alkoholabspaltung entstanden ist. Auch soll man 1060 g Benzaldehyd nach dem mit 930 g Anilin zusammenbringen und 1040 g Malonsäure in Alkohol mit hinzugeben. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade bis zur Einstellung der Kohlensäureentwicklung und fällt die gebildete Zimtsäure



aus Mineralsäuren aus.

### Eisen.

Die außerordentliche Brauchbarkeit des Eisens für manche Kondensationsreakte ersehen wir aus folgendem.

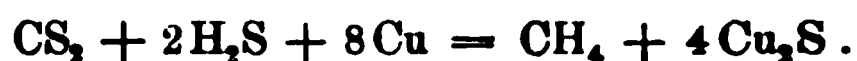
Digiert man ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Eisenpulver, so erhält man Tetrachlorkohlenstoff nach der Gleichung



Das Verfahren erinnert ein wenig an die berühmte Synthese BERTHELOTS zur Gewinnung von Methan aus anorganischen Substanzen, jenen berühmten

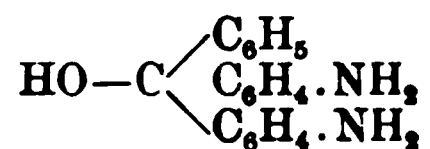
<sup>1</sup> D. R.-P. 94132.

Übergang vom anorganischen zum organischen, bei der Kupferwendung kommt.



Zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffs erwärmt man nach M<sup>th</sup> DUBOIS<sup>1</sup> 76 kg Schwefelkohlenstoff, 405 kg Chlorschwefel und ein Eisenpulver in einem verbleiten eisernen, mit seitlichem Mannloch, Kühlrohr und Dampfschlange versehenen Kessel auf ca. 60°. Die Reaktion beginnt von selbst. Zum Schluss erhitzt man noch kurze Zeit. Der Schwefelkohlenstoff ist dann gänzlich in Tetrachlorkohlenstoff umgewandelt. Beim Erkalten krystallisiert der Schwefel fast vollständig aus. Die Schwefel abgelassene Flüssigkeit wird behufs Trennung des Tetrachlorkohlenstoffs vom überschüssigen Chlorschwefel der fraktionierten Destillation übergeben. Um den rohen Tetrachlorkohlenstoff von den letzten Resten Chlorschwefel zu befreien, wird es nochmals unter Zugabe von Wasser dünnter Kalkmilch destilliert, getrocknet und rektifiziert. Damit ist Tetrachlorkohlenstoff jenes leicht zugängliche Lösungsmittel geworden, bereits so vielfache industrielle Verwendung findet. Aus der geringen Menge von zugesetztem Eisen ersieht man, daß es hier nur den Eintritt der Reaktion unterstützt, die hernach von selbst weitergeht.

Zur Gewinnung des Diamidotriphenylkarbinols aus Benzotrichlorid und Anilin unter gleichzeitig herlaufender Oxydation



verfährt man nach DÖBNER<sup>2</sup>, da es sich um eine Vereinigung des Benzotrichlorids mit der Phenylgruppe des Anilins (nicht dessen Amid) handelt, am besten folgender Art. Man erhitzt Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol, Benzotrichlorid und Eisenfeile, verfährt also ähnlich, wie bei dem Couperose-Fuchsinprozess. Dabei hat sich als bemerkenswerte Thatsache herausgestellt, daß weder Zinkstaub noch Chlorzink sich zur Einleitung dieser Reaktion eignen, daß vielmehr dem Eisen, welches als Eisenchlorür bzw. Eisenpulver zur Wirkung kommt, diese Funktion eigentümlich ist.

Folgendes sind nach ihm die geeignetsten Verhältnisse. 40 Teile Anilinchlorhydrat, 45 Teile Nitrobenzol, 40 Teile Benzotrichlorid und Eisenfeile werden in einem Kolben am aufsteigenden Kühler 3—4 auf 180° erhitzt. Unter kontinuierlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff bildet sich ein blauvioletter Farbstoff. Die tiefgefärbte Masse wird in Wasser gegossen, und mit Wasserdampf das Nitrobenzol abgeblasen. Der Rückstand wird mit Salzsäure angesäuert, und der Rückstand so lange mit angesäuertem Wasser ausgekocht, als dieses noch etwas löst. Der wässrige Auszug enthält das Chlorhydrat des Diamidotriphenylkarbinols nebst überschüssigem Anilinchlorhydrat. Nach dem Konzentrieren der Lösung durch Eindampfen scheidet sich auf Kochsalzzusatz das Chlorhydrat des Karbinols ab, das des Anilins in Lösung bleibt. Auch hier unterstützt also nur der Eiseneintritt der Reaktion, indem es die oxydierende Wirkung der Phenylgruppe zur Geltung zu bringen hilft.

<sup>1</sup> D. R.-P. 72999. — <sup>2</sup> Ann. 217. 243.



## Eisenchlorid.

Da das Äthylbutylbenzol zu den Ausgangsmaterialien gehört, welche Nitrieren den künstlichen Moschus liefern, so ist seine Herstellung sehr untersucht.

Bei Gelegenheit der Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs nach der CRAFTSSchen Reaktion aus Äthylbenzol, Isobutylchlorid oder Pseudobutylchlorid und Aluminiumchlorid beobachtete BAUR,<sup>1</sup> daß letzteres, wenn die Reaktion durch Zuführung von Wärme unterstützt wird, bei weitem mehr zerstörend und abspaltend als aufbauend wirkt (siehe auch Seite 590). Bei der Synthese ist es sehr wesentlich, um eine gute Ausbeute an dem gewünschten Kohlenwasserstoff zu erhalten, eine möglichst niedrige Temperatur zu halten. Als er Äthylbenzol, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt mit Isobutylchlorid und Aluminiumchlorid, wie es von der Herstellung von Butyltoluols her gebräuchlich war, erwärmte, trat zwar eine heftige Salzsäureentwicklung ein, aber bei der näheren Untersuchung des mit Wasser gereinigten Reaktionsproduktes ergab sich, daß sich nur sehr wenig Äthylbenzol gebildet hatte. Er erhielt bei der fraktionierten Destillation aus dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs Destillate, welche zwischen 150 und 250° übergingen. Unverändertes Äthylbenzol war wenig mehr vorhanden, dagegen erhielt er eine ziemliche Menge einer gegen 155—160° siedenden Flüssigkeit, dann folgte eine größere Menge einer bei 167—170° siedenden Fraktion. Hierauf ging ein Destillat über, welches eine beträchtliche Menge des bei 185° siedenden Butyltoluols enthielt. Von der gegen 190° übergehenden Fraktion, in welcher sich wahrscheinlich neben etwa enthaltenem Butylxylol das Äthylbutylbenzol finden mußte, wurde nur eine geringe Menge erhalten. Dieselbe zeigte aber beim nochmaligen fraktionierten Destillieren keinen konstanten Siedepunkt, so daß anzunehmen war, daß sie ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestand. Von den höher siedenden Fraktionen ging wieder eine größere Menge über. Da die Synthese von Kohlenwasserstoffen in der Wärme eine so schlechte Ausbeute gab, so versuchte nun BAUR, ob diese beim Arbeiten bei niedriger Temperatur eine bessere Ausbeute gäbe. Zu dem Zwecke wurden 100 g Äthylbenzol mit 20 g Pseudobutylchlorid und ca. 2—3 g Aluminiumchlorid in einem Kolben unter Abkühlen mit Wasser von +8—10° stehen gelassen. Sofort trat heftige Salzsäureentwicklung ein, welche nach längerer Zeit aufhörte. Auf erneuten Zusatz von Aluminiumchlorid erfolgte keine Salzsäureentwicklung mehr. Als er das Reaktionsprodukt weiter verarbeitete, zeigte es sich, daß zwar etwas mehr Äthylbenzol entstanden war, als nach der obigen Methode, daß aber die Menge anderer Kohlenwasserstoffe die bei weitem überwiegende war. Es wurde deshalb noch ein dritter Versuch angestellt. Hierbei wurde an Stelle von Aluminiumchlorids das gelinder wirkende sublimierte Eisenchlorid verwendet. In einem trockenen Kolben wurden 200 g Äthylbenzol mit 40 g Pseudobutylchlorid gemischt und dieser Mischung 5 g sublimiertes Eisenchlorid zugesetzt. Der Kolben wurde in eine Kältemischung von —10° gestellt, es trat sofort eine heftige Salzsäureentwicklung ein, die nach ungefähr

<sup>1</sup> B. 27. 1611.

2 Tagen aufhörte. Ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid veranlaßte Auftreten von Salzsäuredämpfen mehr. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl wurde getrocknet und fraktioniert. Er erhielt hierbei nur wenige Kohlenwasserstoffen, die unter  $200^{\circ}$  übergingen. Die größte Menge fiel zwischen  $200\text{—}215^{\circ}$  über. Diese Fraktion gab beim nochmaligen Destillieren ein Destillat, welches den genauen Siedepunkt von  $205\text{—}206^{\circ}$  hatte. Aus diesem reinen Kohlenwasserstoff wurden von BAUR 73 g erhalten, was viel erscheint, da nach NENCKI (siehe Seite 621) die Ausbeute fast quantitativ werden soll.

Die Einführung des Eisenchlorids als Kondensationsmittel rührt nicht von BAUR sondern von HAMONET<sup>1</sup> her, der es zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden benutzt hat. Das Verfahren ist recht kompliziert und hat bisher keinen großen Anklang gefunden, zumal die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig lassen, doch ist es HAMONET einer weitgehenden Anwendung fähig.

Wenn man 2 Mol. eines Säurechlorids, also z. B. Propionylchlorid  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COCl}$  mit 1 Mol. sublimiertem Eisenchlorid in Berührung bringt, tritt lebhafte Reaktion ein. Man mäßigt dieselbe zuerst durch Abkühlen, später unterstützt man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf um  $50^{\circ}$ . Sobald man etwa 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 2 Mol. des Säurechlorids



aufgefangen hat und eine reichliche Entbindung von Kohlensäure beobachtet wird, wird der Kolben in kaltes Wasser gesetzt. Die schwarze, zähe Flüssigkeit gießt man dann vorsichtig in abgekühlten, absoluten Alkohol. Sie sinkt darin unter und wirkt nur allmählich auf den Alkohol ein. Es tritt keine weitere Entwicklung von Kohlensäure ein, auch die Entbindung von Salzsäure wird bei vorsichtiger Operation nur schwach sein. Man bewegt den Kolben gelinde von Zeit zu Zeit, wobei man denselben in kaltes Wasser taucht. Nach einer oder zwei Stunden, wenn eine gleichförmige Mischung hergestellt ist, fügt man Wasser hinzu und schüttelt heftig. Es wird eine Steigerung der Temperatur eintreten und die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune Farbe annehmen. Jetzt lassen sich zwei Schichten erkennen. Man gießt die obere ab, wäscht sie ein zweites und drittes Mal und trocknet sie über Chlorcalcium. Darauf destilliert man die Flüssigkeit im Vakuum — wenigstens gegen Ende und bricht die Destillation ab, sobald die schwarze Masse, welche als Rückstand bleibt, sich aufzublähen und reichliche Dämpfe zu entwickeln beginnt. Das Destillat wird mit Kaliumkarbonat gewaschen, getrocknet und wieder fraktioniert destilliert. Man erhält zuerst den Ester, der durch Einwirkung des Alkohols auf unverändertes Säurechlorid entstanden ist, dann etwas Acetal, welches von der Zersetzung der organometallischen schwarzen Verbindung herrührt. Der zweite Anteil, welcher  $60\text{—}80^{\circ}$  höher siedet als der erste, enthält hauptsächlich den Ketonsäureester. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich also z. B. an Propionylpropionsäureester  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—C}_2\text{H}_5$ ,  $15\text{—}20\%$  der theoretischen.

<sup>1</sup> B. 22. R. 766.

NENCKI<sup>1</sup>, der sehr ausführliche Untersuchungen über die Brauchbarkeit von Eisenchlorids für Synthesen angestellt hat, folgert aus ihnen, daß sich Halogensubstituierte Verbindungen hierfür eignen. Aus Säurehydraten und Phenolen vermag man so nicht Oxyketone darzustellen, wie dies z. B. aus Gallol und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von Zink gelingt. Für die meisten Synthesen ist auf ein Äquivalent des Zinks oder des Kohlenwasserstoffs 1 Äquivalent des Eisenchlorids nötig, das letztere allmählich und in kleinen Portionen eingetragen wird. In manchen Fällen jedoch, wie z. B. bei der Darstellung des von BAUR so ausführlich untersuchten Butyltoluols aus Toluol und tertiärem Butylchlorid genügt ein mäßiger Zusatz von Eisenchlorid zu dem äquivalenten Gemisch beider Komponenten um eine stürmische Salzsäureentwicklung einzuleiten, wobei die Reaktion nach NENCKI mit fast quantitativer Ausbeute ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid sich vollzieht. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradikal so viel bzw. mehr Äquivalente, als das Phenol Hydroxyle enthält, anzuwenden. So z. B. um das Acetphloroglucin  $C_6H_2(COCH_3)(OH)_3$  zu erhalten, sind auf 1 Äquivalent Phloroglucin, 4 Äquivalente Acetylchlorid zu verwenden. Meistens findet schon beim Vermischen des Säurechlorids mit Phenolen unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung die Esterbildung statt. Erst beim Eintragen von Eisenchlorid entstehen die Ketone. Öfters ist es nötig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu unterstützen. Nach vollendeter Einwirkung werden die entstehenden Ester der Säure durch Kochen mit Wasser zerlegt. Wie mit Aluminiumchlorid, so auch hier, geben die Halogenradikale mit Kohlenwasserstoffen bessere Ausbeuten, als wie mit Phenolen oder Karbonsäuren. Aus Nitrophenol und Acetylchlorid konnte er direkt kein Nitrooxyketon erhalten; wohl aber aus o- und p-Chlorphenol die entsprechenden gechlorten Oxyacetophenone. Auch hier, wie mit Aluminiumchlorid, reagieren die Säurechloride viel glatter, als die Chloralkyle. Eine Eigentümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids besteht darin, daß aus Säurechloriden und einigen Phenolen, nicht Mono- sondern Di- und Triketone entstehen. So erhielt er aus Acetylchlorid und Resorcin bzw. Gallol nicht das Resacetophenon und Gallacetophenon, sondern das schon früher von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorzink und Phosphorochlorid aus Eisessig und den respektiven Monoketonen<sup>2</sup> dargestellte Resorcin- und Gallo-diacetophenon:



Überhaupt verhalten sich Säurehydrate bzw. Säurechloride und Phenole gegen jedes Kondensationsmittel sozusagen individuell. Aus Hydrochinon und Acetylchlorid hat er beim Erhitzen mit Eisenchlorid nur den Ester:  $C_6H_4(OCOCH_3)_2$  erhalten können, während er beim Erhitzen von Hydrochinon mit Eisessig und Chlorzink das Chinacetophenon,  $C_6H_5(COCH_3)_2$ , bekam. Ein weiteres Beispiel dafür ist das Verhalten des Phenols gegen Chloressigsäure. Mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt erhält man Pyrocatechin und Pyrogallol in die entsprechenden gechlorten Ketone:



<sup>1</sup> B. 30. 1766. — <sup>2</sup> B. Par. 3. 6. 151.

über. Aus Phenol und Guajakol konnte er unter gleichen Bedingungen die entsprechenden Ester erhalten. Resorcin liefert ein harziges, flüssiges Produkt. Das über die Phenole und Säureradikale Gesagte gilt auch einerseits von den Kohlenwasserstoffen, Karbonsäuren u. s. w., andererseits von den damit zu kombinierenden Radikalen. Man kann häufig mit Bestimmtheit voraussagen, welches Produkt aus gegebenen Komponenten bei Anwendung des einen oder des anderen Kondensationsmittels entstehen wird.

Seine Art mit dem Eisenchlorid zu arbeiten, ersehen wir aus den Mitteilungen, die er mit STÖBER zusammen veröffentlicht hat. Wenn ein Gemisch von 5 Gewichtsteilen Benzol und 7 Gewichtsteilen Eisenchlorid 7 Gewichtsteile sublimierten Eisenchlorids in kleinen Portionen getragen, so findet nach jedem Zusatz des Eisenchlorids eine lebhaftere Entwicklung von Salzsäure statt und zuletzt erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Auswaschen mit Wasser und hierauf mit verdünnter Salzsäurelösung werden aus dem Krystallkuchen das entstandene Eisenchlorid und die Benzoessäure entfernt, wobei eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit hinterbleibt. Sie wurde im Scheidetrichter getrennt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der sirupöse gefärbte Rückstand aus einem Fraktionierkölbchen destilliert, wobei die über 200° aufsteigende Fraktion meistens krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillation daraus reines Benzophenon erhalten.



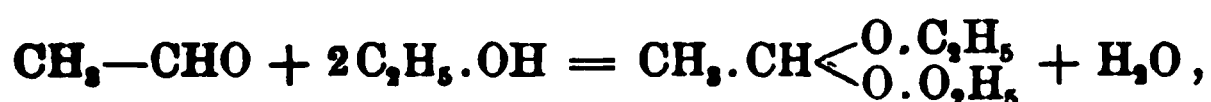
Die Ausbeute an Benzophenon beträgt etwa 70% der theoretischen. Wie mit Benzol reagieren die Säurechloride, bei Gegenwart von Eisen auch mit Phenolen. Aus Acetylchlorid und Phenol wurde auf folgende Weise das p-Oxyacetophenon erhalten. 5 Gewichtsteile Phenol werden mit gleicher Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf 6 Gewichtsteile Acetylchlorid hinzugesetzt und in kleinen Portionen 7 Gewichtsteile Eisenchlorid hineingeschüttet. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf im Dampfströmestillierapparat destilliert. In das Destillat geht in großen Mengen unverändertes Phenol über. Der nicht flüchtige Anteil wird mit Wasser heiß filtriert. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert beim Erkalten p-Oxyacetophenon aus. Der restierende harzige Rückstand wird mit Wasser ausgeschüttelt und, nach Abdestillieren des letzteren, der Rückstand aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Durch nochmalige Krystallisation unter Zusatz von Tierkohle wurde die Substanz in schneeweißen Krystallnadeln erhalten. Aus 100 g Phenol erhielten sie durchschnittlich 30 g des Ketons als Rohprodukt.



Wie zu erwarten war, ist hier das Acetyl in die Parastellung getreten.

### Eisessig.

Eisessig kann zur Beförderung der Kondensation zwischen Aldehyden und Alkoholen zu Acetalen dienen,



MUTHER<sup>1</sup> fand, der 2 Vol. Aldehyd, 6 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eis-  
Einschlusrohr 8 Tage stehen liefs, und dann 12 Stunden auf 100°

LAISEN und CRISMER<sup>2</sup> erwärmten gleiche Teile Benzaldehyd und Malon-  
mit dem halben Gewicht Eisessig 7—8 Stunden auf dem Wasserbade,  
sich nach dem Erkalten eine reichliche



allisation von Benzalmalonsäure abschied.

Bei der Besprechung der Borsäure als Kondensationsmittel erfuhren wir,  
gewisse Leukoverbindungen von Oxyanthrachinonen, für die wir z. B.  
allungsmethoden bei den Zinkstaubreduktionen finden werden, im stande  
sich mit Aminen der aromatischen Reihe zu Leukoverbindungen von  
Farbstoffen zu kondensieren. So lernten wir dort speziell die Konden-  
von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 2 Mol. des betreffenden Amins

Diese Reaktion verläuft nun in zwei Abschnitten, d. h. die Aminreste  
nacheinander in das Leukooxyanthrachinon ein. Während nach dem  
611 mitgeteilten Verfahren die Disubstitutionsprodukte leicht erhalten  
können, war es schwierig hier die Reaktion in ihrem ersten Abschnitt  
halten. Man bekommt daher leicht Mischungen von Mono- und Di-  
stitutionsprodukten und unangegriffenem Leukooxyanthrachinon.

Jetzt ist es aber gelungen,<sup>3</sup> das Verfahren so zu ändern, daßs auch die  
nsationsprodukte von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 1 Mol. eines  
in glatter Weise gewonnen werden können, und zwar ist dieses Ziel  
eine geeignete Auswahl des Kondensationsmittels erreicht worden.  
und für die Darstellung der Dianilide Borsäure den Vorzug verdient,  
st man sich zur Darstellung der Monoanilide besser schwächer wirkender  
Mon, und als solche kommen in erster Linie in Betracht: Eisessig, Salz-  
Benzoessäure. Da die Monoanilide bedeutend weniger oxydabel als die  
lide sind, ist es nicht nötig zu ihrer Reindarstellung bei Ausschluss von  
zu arbeiten.

Man erhitzt z. B. 10 kg Leukochinizarin II, 100 kg Anilin und 10 kg  
ig während 2—3 Stunden auf ca. 120—125°. Nach dem Erkalten  
man die Schmelze in verdünnte Salzsäure, filtriert und wäscht. Durch  
crystallisieren aus viel Methylalkohol erhält man das Leukochinizarin-  
anilid rein.

### Essigsäureanhydrid.

Das Essigsäureanhydrid muß ein weit stärkeres Kondensationsmittel als  
Eisessig sein.

Wie BAMBERGER<sup>4</sup> gefunden hat, ist es im stande, aus den Nitraten

<sup>1</sup> Ann. 126. 65. — <sup>2</sup> Ann. 218. 135. — <sup>3</sup> D. R.-P. 93223.

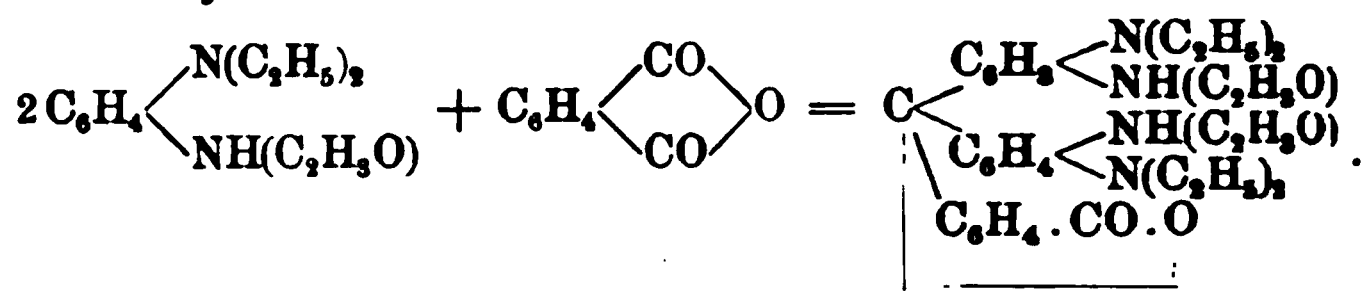
<sup>4</sup> B. 26. 490 und B. 28. 401.

der Amine einmal die Elemente des Wassers herauszunehmen, und *m*-Anilinnitrat



in das Phenylnitramin überzuführen. Ausführliches über diese so v. Reaktion finden wir im Kapitel „Nitrieren“.

Zum Diacetyldiamidodiäthylanilinphtalein kommt man in seiner Gegenwart durch Kondensation der Acetylverbindung des *m*-Amidodiäthyl mit Phtalsäureanhydrid<sup>1</sup>



Man erhitzt hierzu ein Gemenge von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, Acetyl-*m*-amidodiäthylanilin mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf 140—150°. Hierauf wird die gebildete Essigsäure nebst dem Anhydrid destilliert und der harzige Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, erhält so das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtalein  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$  in feinen Prismen.

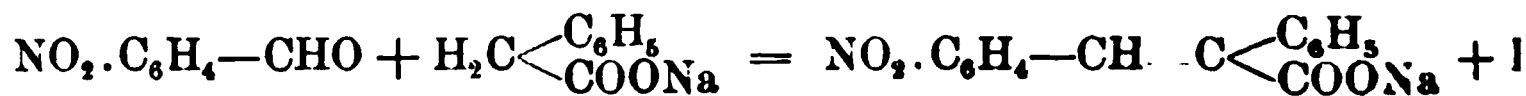
BAUM<sup>2</sup> erhitzte 12 Teile Anilinchlorhydrat mit 18 Teilen Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 180—200°. Dabei vollzieht sich die Reaktion nach der Gleichung



ohne vorherige Bildung von Acetanilid. Ein Teil des zugesetzten Essigsäureanhydrids wirkt also als Kondensationsmittel.

Meist bedient man sich aber seiner in Gegenwart von Kaliumacetat oder Natriumacetat sowie von Chlorzink. Während wir die beiden erstgenannten unter ihrem eigenen Namen finden, wollen wir die Ergebnisse auf Zinkchlorzink gleich hier anfügen, weil wir beim Chlorzink noch sehr viel zu besprechen haben, und so dort die Übersicht erleichtern.

PSCHORR<sup>3</sup> fand nach einer Reihe von Versuchen folgendes Verhältniß als das zweckmäßigste für die Gewinnung von  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrobenzaldehyd: 15 Teile *o*-Nitrobenzaldehyd, 16 Teile bei 130° getrocknetes phenylless Natrium und 2 Teile geschmolzenes Chlorzink werden mit 180 Teilen Essigsäureanhydrid ca. 5 Stunden im Ölbad auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das nach dem Erkalten einen rötlichen



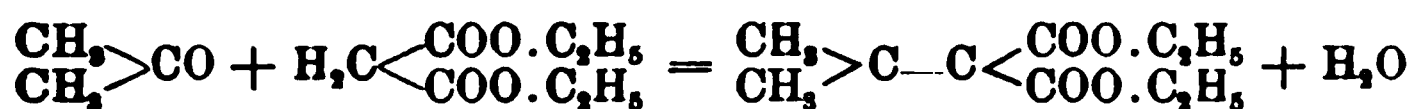
Krystallbrei bildet, wird mit 180 Teilen Wasser versetzt, und das Essigsäureanhydrid durch Kochen zerstört. Beim Erkalten scheidet sich ein bald vollständig erstarrendes rotes Öl aus, das durch weiteren Zusatz von ca. 75 Teilen Wasser vollständig gefällt wird. Das abfiltrierte, etwas teigige Produkt

<sup>1</sup> D. R.-P. 49850. — <sup>2</sup> D. R.-P. 27948. — <sup>3</sup> B. 29. 497.



dem Trocknen in 120 Teilen heißem Toluol gelöst. Es krystallisiert beim Erkalten in fast farblosen Nadeln. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Toluol erhält man die Substanz völlig rein. Ausbeute 50% Theorie.

Beim mehrstündigen Kochen gleicher Moleküle von Essigsäureanhydrid, Malonester und Malonester, unter Zugabe von etwas Chlorzink, besser beim andigen Erhitzen des Gemenges in einer Druckflasche auf 100°, erhält man nach dem Entfernen der gebildeten Essigsäure, überschüssigen Anhydrids des Chlorzinks eine ätherische Flüssigkeit und zwar



des angewendeten Esters, aus welcher sich durch wiederholtes Fraktionieren bei vermindertem Druck (20 mm) neben 50% unveränderten Malonester und einer Zwischenfraktion (Schmelzpunkt 100—140°), deren Menge beträgt, 22% einer konstant bei 140—141° siedenden Flüssigkeit trennen lassen. Dieselbe ist Isopropylenmalonester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Ester siedet bei 120 mm Druck bei 175—178°, bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung.

### Fluorbor.

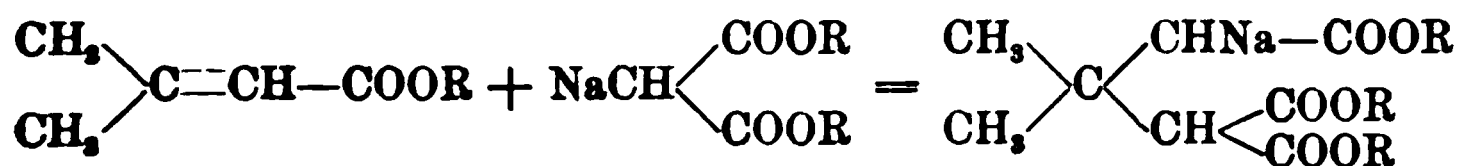
Fluorbor, welches durch Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure mit geschmolzener, gepulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt wird, eignet sich nach LANDOLPH<sup>1</sup> zu inneren Kondensationen. So Kampfer durch dasselbe in Cymol über. (Mit Aldehyden, Ketonen und auch Aminen verbindet es sich allerdings direkt.)

Nach BERTHELOT<sup>2</sup> führt 1 Teil Fluorbor 160 Teile Terpen unter starker Erwärmmung in polymere Verbindungen, die über 360° siedend, über.

### Kalium.

Weiterhin lernen wir die außerordentliche Brauchbarkeit des Natriums und Natriumalkoholats für Synthesen kennen. Wenn auch diese in sehr vielen Fällen genügen, so mögen doch da, wo sie nicht mehr wirken, noch Kalium- bzw. Kaliumalkoholat zum Ziele führen können, ist doch Kalium einmal reaktionsfähiger als Natrium. In dieser Beziehung sind folgende Erfahrungen von AUWERS<sup>3</sup> von großem Interesse.

Er ließ durch AVERY Versuche betreffs Kondensation von Dimethylmalonsäureester mit Natriummalonsäureester im Sinne der Gleichung



stellen. Doch machte die Kondensation des Esters mit Natriummalonsäureester unerwartete Schwierigkeiten. Während alle früher von ihm untersuchten ähnlichen Kondensationsvorgänge verhältnismäßig glatt verlaufen, wenn man

<sup>1</sup> B. 12. 1579. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 3. 38. 41. — <sup>3</sup> B. 28. 1130.

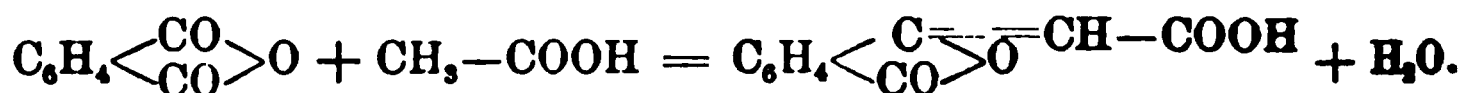


die Komponenten einige Stunden in alkoholischer oder benzolischer Lösung auf dem Wasserbade digeriert, entstanden im vorliegenden Falle unter diesen Bedingungen nur etwa 8% der Theorie von dem zu erwartenden Trikarbonsäureester. Wurde der Alkohol durch Xylol ersetzt und das Gemisch im Ölbad auf 130° erhitzt, so wurden auch nicht mehr als ungefähr 25% der Theorie an Kondensationsprodukt gewonnen. Etwa die gleiche Ausbeute wurde erhalten, wenn man Natriummalonsäureester und Dimethylakrylsäureester im Rohr einige Stunden auf 98° erhitzte. Wesentlich besser war das Resultat, als das Natrium durch Kalium ersetzt wurde. beiseiungsweise 10 g Dimethylakrylsäureester, 12,5 g Malonsäureester, Kalium und 20 g absoluter Alkohol 12 Stunden im Rohr auf 98° erhitzt waren, hatten sich 7,8 g = 35% der Theorie an Trikarbonsäureester, welcher Ester unter 43 mm Druck konstant bei 194° siedet, gebildet. Erhitzte man kürzere oder längere Zeit, so waren die Ausbeuten geringer. Bei einem Versuch, der bei 150° ausgeführt wurde, war eine weitgehende Zersetzung getreten.

### Kaliumacetat.

Beim Essigsäureanhydrid erfuhren wir vorhin, daß es in Gegenwart von Kaliumacetat oder Natriumacetat weit besser als allein wirkt. Zwar es seit langem Gebrauch, die „PERKINSche Reaktion“ in Gegenwart von Natriumacetat auszuführen, aber es will mir scheinen, als ob Kaliumacetat nicht nur im sich anschließenden Falle, sondern sehr häufig Anlaß zu besseren Ausbeuten geben wird, wie denn eben einmal Kaliumsalze reaktionsfähiger als Natriumsalze sind.

Nach seiner älteren<sup>1</sup> Vorschrift erzielte GABRIEL durch zweistündiges Kochen von 1 Teil Phtalsäureanhydrid mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid und 0,2 Teilen Natriumacetat eine Ausbeute an Phtallylessigsäure, welche im besten Falle, d. h. bei sorgfältigster Trocknung der angewandten Materialien in Gefäßen, 14% vom Gewichte des Phtalsäureanhydrids betrug. Durch vielfache Veränderungen der Reaktionsdauer und des Mengenverhältnisses der Ausgangsmaterialien wollte es nicht gelingen, die spärliche Ausbeute zu bessern. Glücklicher war er<sup>2</sup> erst, als er statt des Natriumacetats das Kaliumsalz in Anwendung brachte.



Dabei machte er die Beobachtung, daß durch dieses Salz nicht nur die Ausbeute wesentlich erhöht wird, sondern daß sich die Bildung der Phtallylessigsäure auch in weit kürzerer Zeit vollzieht als bei Benutzung des Natriumacetats, wobei in folgender Weise verfahren wird.

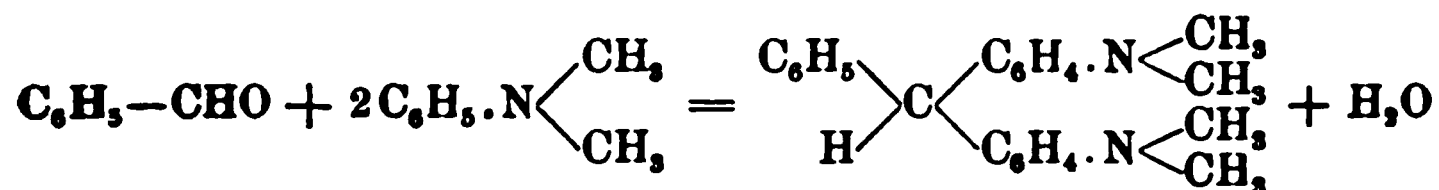
30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 20 g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid in einen Kolben gebracht; das Kaliumacetat frisch geschmolzen, noch heiß pulverisiert und sofort in den Kolben geschüttet werden, da es äußerst hygroskopisch ist; man wärmt nun das Gefäß auf dem Wasserbade an und taucht es dann in ein auf 150—

<sup>1</sup> B. 17. 2521. — <sup>2</sup> B. 26. 952.

Ölbad. Dabei wird das Gemisch zunächst dünnflüssiger, färbt sich vom Rande aus gelb, violett, dann bräunlich, kocht bald darauf auf, wobei sich die Flüssigkeit mit feinen Krystallblättchen erfüllt, und nach Verlauf von 2—3 Minuten zu einem zähen braunen Brei. Nach dem Kolben im ganzen etwa 10 Minuten vom Beginn des Aufkochens abgezogen im Ölbad verweilt hat, läßt man abkühlen und fügt 100 ccm Wasser unter Umschütteln allmählich hinzu: es bildet sich ein gelber, zäher Brei, den man warm abfiltriert, mit heißem Wasser und schließlich Alkohol so lange auswäscht, bis dieser nicht mehr braun gefärbt, sondern farblos abläuft. Das auf dem Filter verbliebene hellgelbe, krystalline Pulver beträgt 14—15 g, d. h. 47—50% des angewandten Phtalsäureanhydrids und besteht aus Phtalylessigsäure, welche nur geringe Mengen unlöslicher Beimengungen enthält. Man kann die Säure durch Umlagern aus siedendem Nitrobenzol reinigen, doch empfiehlt es sich, größere Mengen als 5—10 g auf einmal dieser Reinigung zu unterziehen, da sonst ein großer Teil der Zersetzung anheimfällt.

### Kaliumbisulfat.

Kaliumbisulfat ist auf seine Verwendbarkeit als Kondensationsmittel von WALLACH und WÜSTEN<sup>1</sup> geprüft und als sehr brauchbar bezeichnet worden. Werden z. B. 2 Teile Benzaldehyd, 5 Teile Dimethylanilin und etwa 6 Teile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120–150° im Paraffinbad (bei Wasserbadtemperatur erfordern die Reaktionen mehr Zeit) erhitzt, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns

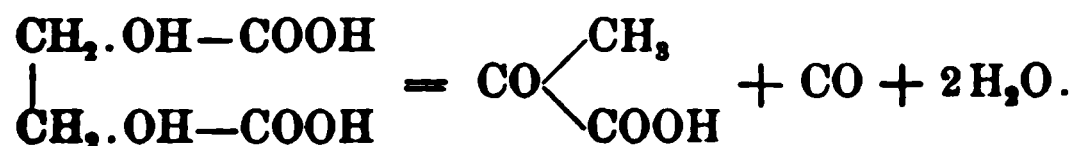


endlich vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzaldehyd reagiert ebenso leicht wie Bittermandelöl.

Den Monomethyläther des Resorcins erhielten sie durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin, 1 Mol. Methylalkohol nebst 1 Mol. Bisulfat auf 180°.

BÖTTINGER<sup>2</sup> kondensierte mit seiner Hilfe Tannin, mit Acetessigester und mit Mono- und Ditannacetessigester.

Auch für intramolekulare Kondensation ist das Bisulfat sehr geeignet. erhielt ERLÉNMEYER<sup>3</sup> aus Glycerinsäure durch Destillation mit diesem Salz (unter Umlagerung) reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure, und Weinsteinsäure lieferte ebenfalls 50—60% der theoretischen Menge an dieser Pyrosäure

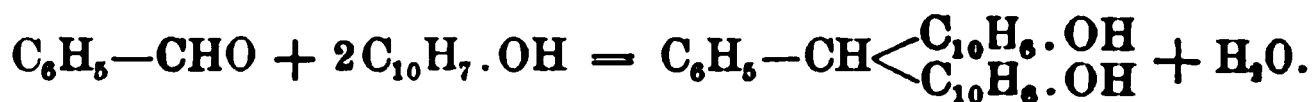


Man geht deren Bildung bei Gegenwart von Bisulfat viel glatter vor, als bei der Destillation der Säure für sich.

<sup>1</sup> B. 16. 149. — <sup>2</sup> Ar. 1891. 440. — <sup>3</sup> B. 14. 321.

Bis zum Jahre 1882 fanden in der Technik nur Chlorzink und konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel Verwendung, damals kam Kaliumbisulfat<sup>1</sup> hinzu. Denn dieses bzw. Natrium oder Ammoniumsulfat sollte manche Kondensation bewirken können, die Schwefelsäure nicht oder nur sehr ungenügend ermöglicht. Und zwar erwartete man vornherein von ihm eine besondere Wirksamkeit 1. bei Kondensationen zwischen Aldehyden und Basen, wie Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, aldehydsulfosäure u. s. w. einerseits und andererseits Methylanilin, Dianilin, Diphenylamin u. s. w., 2. bei Kondensationen zwischen Aldehyden und Phenolen, wie Acetaldehyd, Chloral, Acrolein, Benzaldehyd u. s. w. einerseits und andererseits Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin, Orcin u. s. w., 3. bei Kondensationen von Alkoholen mit Aldehyden, wie Methyl-, Äthyl-, auch Amylälthern mehratomiger Phenole, Guajakol  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  u. s. f., 3. bei Kondensationen von Alkoholen mit Aldehyden zu Phenolälthern.

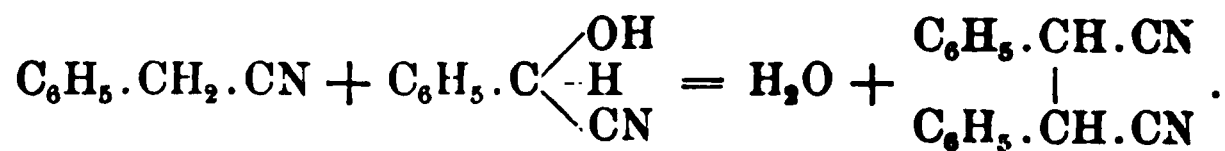
Die Ausführung gestaltet sich z. B. folgender Art: 21 kg Benzaldehyd mit 58 kg  $\alpha$ -Naphthol und 54 kg Bisulfat einige Stunden auf 150°



Durch die Masse wird dann zur Entfernung etwa nicht verbrauchten Aldehyds ein Dampfstrom getrieben, der Rückstand in Alkalien gelöst, und das Kondensationsprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Die Darstellung von Phenolälthern finden wir schon auf Seite 538.

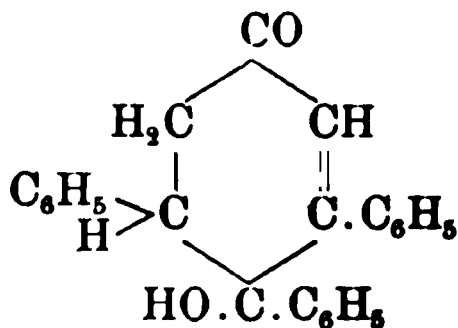
### Kaliumcyanid.

KNOEVENAGEL<sup>2</sup> hat gefunden, daß Benzaldehyd mit Benzylcyanid durch Natriumalkoholat auch durch Kaliumcyanid zu  $\alpha$ -Phenylzimtsäure kondensiert wird. Ebenso lassen sich die durch Kondensation von Mandelnitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dargestellten Amidonitrile leicht, im Einschlußrohr arbeiten zu müssen, bei 50—60° darstellen, wenn Cyankalium als Kondensationsmittel benutzt, und zwar verfuhr er z. B. dahin, daß er 1 Mol. Benzylcyanid mit 1 Mol. Mandelnitril bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholischer Lösung 12—18 Stunden auf 50—60° erwärmte, worauf sich 50% eines Körpers ausschieden, der sich als Dicyandibenzyl



SMITH<sup>3</sup> hat seine Brauchbarkeit für die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ebenfalls genauer untersucht.

Zum Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol kam er so,



<sup>1</sup> D. R.-P. 23775. — <sup>2</sup> B. 25. 295. — <sup>3</sup> B. 26. 66.

15 g Benzoin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(OH)—CO—C}_6\text{H}_5$  und 5 g Aceton mit 30 g Alkohol, 1–2 g Wasser und 1 g Cyankalium in einem Einschlußrohr erhitzen. Das Erhitzen soll 3–4 Stunden dauern und die Temperatur dabei nicht übersteigen. Wenn die Erhitzungsdauer zu lang oder die Temperatur zu hoch war, so tritt Verharzung ein, welche die Reinigung etwas erschwert. Beim Erkalten findet sich das Rohr mit einer Masse langer, nadelförmiger Nadeln gefüllt, die von einer gelben Flüssigkeit durchtränkt sind. Beim Ausheben des Rohres ist kein Druck zu bemerken. Der Rohrinhalt wird auf einen Filter gebracht und mit kaltem Alkohol und später Eisessig mehrmals gewaschen. Die zurückgebliebene Substanz kann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Sie besteht aus langen, dünnen, weissen Nadeln, die bei  $248^\circ$  schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

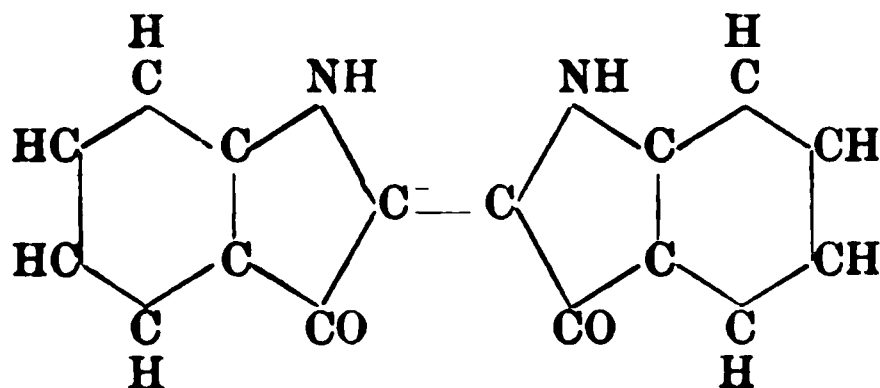
Die Einwirkung ist nach folgender Gleichung verlaufen:



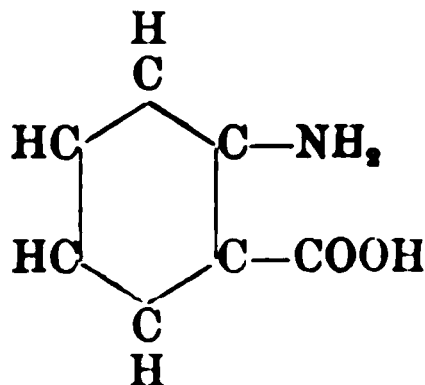
da eine Spaltung eines Teiles des Benzoins in Benzaldehyd angenommen werden muß. Spätere Versuche haben diese Annahme bestätigt.

### Kaliumhydroxyd.

Häufig im Buche hat Verfasser darauf hingewiesen, daß die Verarbeitung Kaliverbindungen oft zu vorteilhafteren Resultaten als die von Natronverbindungen führt. Es wird sich aber wohl kaum ein besseres Beispiel finden lassen als die sich hier anschließende Synthese des Indigos



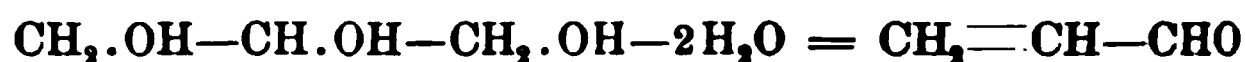
Anthranilsäure (deren beste Darstellungsweise nämlich die Oxydation von Anilinimid mit Natriumhypochlorit wie im Kapitel „Oxydation“ finden),



aus Glycerin bzw. Akrolein  $\text{CH}_2\text{=CH—C(=O)H}$  mittels der Ätzkalischmelze, welche sich mit Ätznatron wohl überhaupt nicht ausführen läßt, sonst wäre es sicher ins Patent miteinbezogen.

Wir finden in diesem Kapitel später bei der Schwefelsäure die höchst merkwürdige Chinolinsynthese nach SKRAUP mit dem erstaunlichen Verhalten von Glycerin in Gegenwart dieser starken Säure. Etwa 20 Jahre nach dieser

Synthese<sup>1</sup> ist gefunden worden, daß das Glycerin bei Gegenwart von Alkalien sogar zur Indigosynthese dienen kann. Das Glycerin tritt wohl in diesem Falle des Ringschlusses in Form seines aus ihm so leicht bildenden Aldehyds, des Akroleins



in Wirkung. Welche Rolle ihm, also dem Akrolein, welches sonst ein Aldehyd in statu nascendi zur Wirkung kommt, nach dieser neuen würdigen Synthese noch beim Aufbau weiterer ringförmiger Atomkomplexen beschieden ist, scheint mir ganz unabsehbar. Setzen wir deshalb das Verfahren hierher, nach welchem, er in jenem patentierten Verfahren bei Entstehung des Indigomoleküls zur Mitwirkung gebracht wird.

1 Teil Anthranilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2(1) \\ \text{COOH}(2) \end{smallmatrix}$  oder die entsprechende eines anthranilsauren Salzes wird mit 2 Teilen Glycerin und 4 Teilen Kalium innig gemischt, die Mischung rasch auf 250—300° erhitzt und so lang dieser Temperatur gehalten, bis die sich aufblähende Schmelze eine gelbe bis braunrote Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, und die Oxydation der entstandenen Leukoverbindungen zu Indigo erfolgt alsdann in der alkalischen Lösung der Schmelze durch Sauerstoff der Luft oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid oder gleiches.

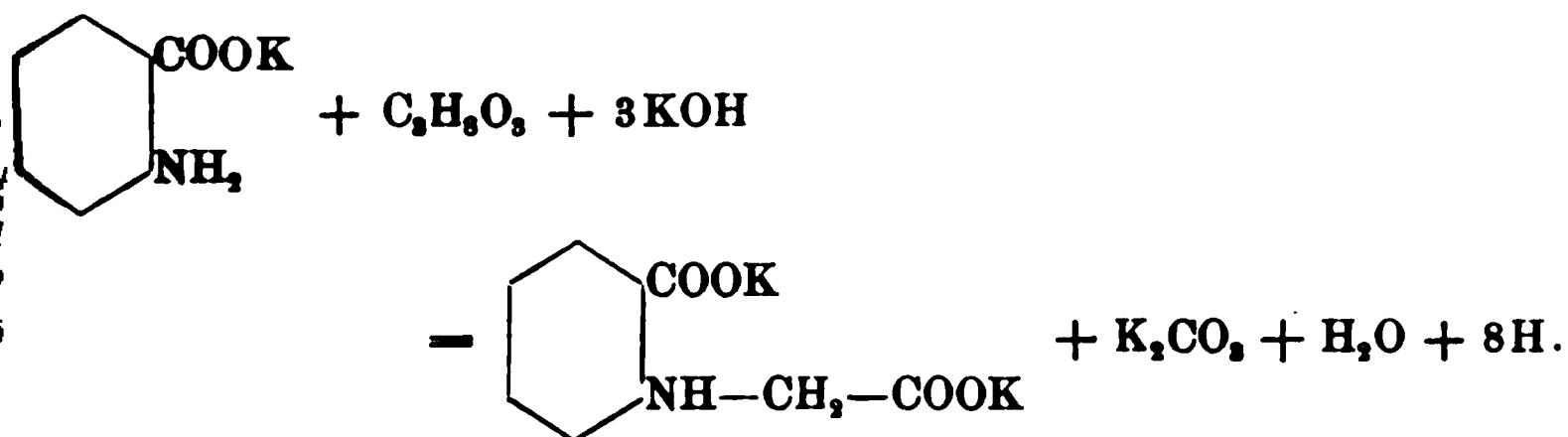
Zweitens kann man eine Mischung von 1 Teil anthranilsaurem Kalium mit 3 Teilen trockenem Kaliumglycerat solange auf ca. 270° erhitzen, bis die Gasentwicklung aus der sich aufblähenden Schmelze beendet ist, diese eine gelbrote Farbe angenommen hat, worauf auch aus ihr die Abscheidung des Indigos in der eben angegebenen Weise erfolgt.

Drittens mischt man 1 Teil anthranilsaures Kalium, 2 Teile Kaliumglycerat, 2 Teile Ätzkali und 4 Teile Ätzkalk gut miteinander, und erhitzt so lange auf 270—290°, bis die Masse hellgelb erscheint. Die Reaktion verläuft ruhig und ohne starkes Aufschäumen. Die Aufarbeitung erfolgt wie soeben bei den reinen Kaliumhydroxydschmelzen angegeben haben.

Während der Drucklegung des Buches ist weiter bekannt geworden, nicht nur Glycerin, sondern Polyhydroxylverbindungen aller Art, welche der Fettreihe angehören, für diese Indigosynthese Verwendung finden können, daß man aus den durch Zusammenschmelzen von Anthranilsäure mit so vielen Polyhydroxylverbindungen und Ätzalkalien entstehenden Leukoverbindungen die intermediär entstehenden Zwischenprodukte abzuscheiden vermag. Zu diesem Zwecke läßt man Anthranilsäure, Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe und Ätzalkalien bei Temperaturen aufeinander wirken, bei denen unter Gasentwicklung eine chemische Reaktion eintritt, aber sich noch keine Indigoleukokörper bilden. Die Abscheidung ist für die Indigofabrikation von Bedeutung, weil dadurch Nebenprodukte entfernt werden, welche später den glatten Verlauf des Prozesses hindern könnten. Zudem gestattet sie die Überführung dieser Zwischenprodukte in Indigo bzw. Leukokörper auch durch andere Mittel als Ätzalkali zu bewirken, z. B. durch Essigsäureanhydrid. Diese Zwischenprodukte haben chemisch den Charakter von Amidon, welche in Alkalien wie Säuren löslich sind, und aus der alkalischen Lösung

<sup>1</sup> D. R.-P. 105569 (1898). — <sup>2</sup> D. R.-P. 109319 (1899).

vorsichtige Neutralisation und eventuelles Eindampfen gewonnen werden. Bei Verwendung von Glycerin oder Mannit besteht das Reaktionsprodukt wesentlich aus Phenylglycin-o-karbonsäure



Man mischt z. B. 1 kg Anthranilsäure mit 2,5 kg festem Ätzkali und in einem Rührkessel auf etwa 150°. Zu dieser heißen Mischung läßt 2 kg Glycerin langsam fließen und erhitzt noch ca. 1 Stunde auf etwa 180°. Während dieses Erhitzens findet eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff statt. Die erkaltete Masse wird in etwa 15 Liter Wasser gelöst, durch genaues Neutralisieren die entstandene Amidosäure ausgefällt, so sich also nach dem Umkrystallisieren als Phenylglycin-o-karbonsäure darstellt.

Weiter kann man ein Gemisch von 137 kg Anthranilsäure mit 165 kg feiner und gut getrockneter Cellulose und 225 kg festem gepulvertem Ätzkali in einem Rührkessel langsam auf ca. 250° aufheizen, und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur halten. Die erkaltete dunkelbraune Schmelze in Wasser gelöst, filtriert, und aus dem Filtrat durch genaues Neutralisieren mit einer Mineralsäure ebenfalls die Phenylglycin-o-karbonsäure auszufällen.

(Die Amidosäure wird dann mit Sodalösung neutralisiert und die Mischung trocken gedampft. Vom erhaltenen Natriumsalz wird 1 Teil in 3 bis 4 Teile kochendes Essigsäureanhydrid, dem eventuell noch Natriumacetat beigemengt werden kann, allmählich eingetragen. Nach vollendeter Reaktion wird Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Rückstand durch Kochen mit alkalischer Flüssigkeit verseift, mit Wasser verdünnt, und aus der Lösung durch Fällung mit Luft der Indigo abgeschieden.)

In den Laboratorien hat bisher fast nur Kalilauge und nicht festes Ätzkali als Kondensationsmittel Verwendung gefunden, was sich aber gewiß jetzt allmählich ändern wird.

HEINTZ<sup>1</sup> hat wohl zuerst genauere Versuche über Kondensation mit ihr angestellt. Er fand, daß reines Aceton von ihr nicht beeinflusst wird, dieses dagegen Polyaceton liefert; Arbeiten, die heute zu sehr überholt sind, näheres Interesse zu bieten.

JAPP und STREATFIELD<sup>2</sup> fanden dann in der Kalilauge ein sehr viel wirksames Mittel, als in dem von ihnen zuerst verwendeten Ammoniak (siehe oben), um zum Phenanthroxylanacetessigester zu gelangen. 100 g fein getrocknetes Phenanthrenchinon wurden mit 90 g Acetessigester zusammengebracht, dazu 150 ccm 16 prozentiger Kalilauge gegeben und das Ganze

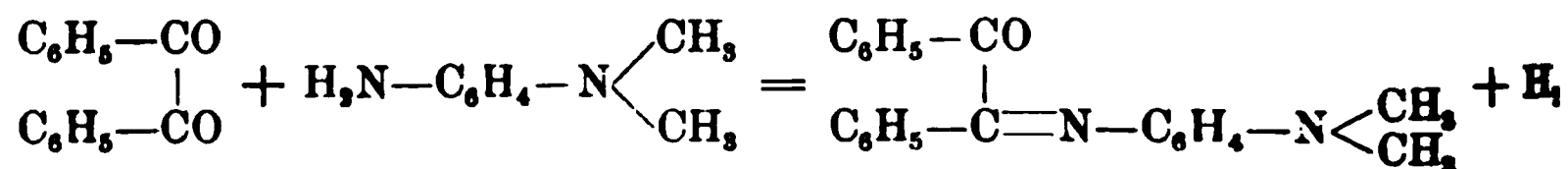
<sup>1</sup> Ann. 169. 117. — <sup>2</sup> B. 16. 276.

schwach erwärmt. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Farbumtritt tritt die Reaktion ein. Ausbeute sehr gut.

In Gegenwart von Kalilauge kondensierten auch THIELE und SCHLEMM Semikarbazid mit Cyan zu Dicyansemikarbazid.

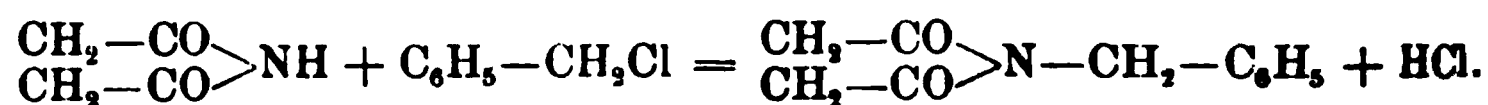
Dazu werden 50 g salzsaures Semikarbazid in 250 ccm Wasser stark abgekühlt, und mit etwas mehr als der berechneten Menge Ätznämllich 26 g, versetzt. In die alkalische Lösung wird ein nicht zu starker Strom von Cyangas unter starkem Rühren der Flüssigkeit eingeleitet. Flüssigkeit verändert sich anfangs nicht. Nach einiger Zeit trübt sie aber unter Abscheidung eines weissen, ziemlich kompakten Niederschlags. Von Zeit zu Zeit wird die Lösung auf ihre Reaktion geprüft, und erst durch Zusatz von wenig Ätzkali wieder alkalisch gemacht. Wenn kein Gas mehr absorbiert wird, wird das Einleiten unterbrochen, der Niederschlag einer Viertelstunde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, und aus kaltem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 50—70% der Theorie.

Auch sehr geringe Mengen Kalilauge scheinen, ähnlich wie AMMONIUM, öfters genügend, um Kondensation zu bewirken. Als VOGTHERR<sup>2</sup> kleine Mengen Amidodimethylanilin und Benzil in alkoholischer Lösung zusammenbrachte, trat keine Einwirkung ein. Wenige Tropfen Kalilauge bewirkte sofort die Abscheidung dunkelroter Krystalle in fast quantitativer Menge. Es hatte sich der Körper  $C_{22}H_{20}N_2O$  gebildet, also 1 Mol. Base mit dem Benzil kondensiert.



FOSSEK<sup>3</sup> kam mit alkoholischer Kalilauge vom Isobutyraldehyd zum Diisopropylglykol.

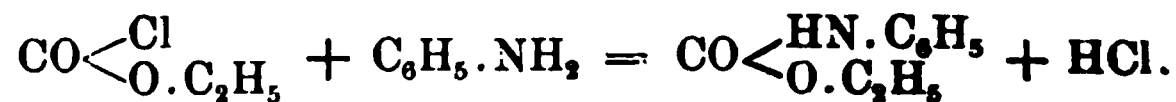
WERNER<sup>4</sup> erhielt aus Succinimid, Benzylchlorid und alkoholischer Kalilauge Succinbenzylimid



### Kaliumkarbonat.

Das Kaliumkarbonat als Hilfsmittel beim Acylieren ist uns von SEIGLER her bekannt. CLAISEN, dem wir die Kenntnis seiner Brauchbarkeit für diesen Zweck verdanken, hat aber gleich gezeigt, daß es auch die Kondensation sonstiger Körper, die unter Salzsäureaustritt sich vereinigen, in vorzüglicher Weise auszuführen gestatten. Als Beispiele führt er an:

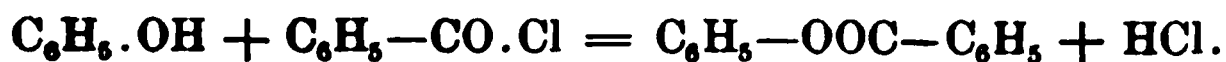
1. Anilin und Chlorkohlensäureester. Die Umsetzung von 18 g Anilin mit 22 g Chlorkohlensäureester wurde unter denselben Bedingungen genommen, wie wir sie von Seite 226 her kennen, und ergab 25 g Formylkarbaminsäureester vom Schmelzpunkt 52°.



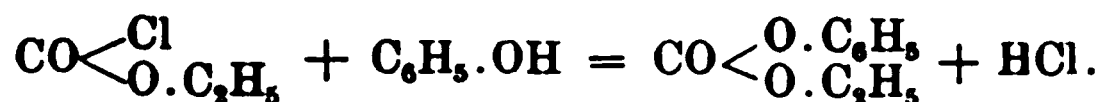
<sup>1</sup> Ann. 295. 163. — <sup>2</sup> B. 25. 635. — <sup>3</sup> M. Ch. 4. 664. — <sup>4</sup> J. Ch. 55



**Phenol und Benzoylchlorid.** Angewandt 19 g Phenol in benzolischer Lösung, 42 g Kaliumkarbonat und 28 g Benzoylchlorid. Erhalten 31 g Benzoylphenyläther vom Siedepunkt 307—310°.



**Phenol und Chlorkohlensäureester.** Angewandt 19 g Phenol in 100 g Benzol, 42 g Kaliumkarbonat und 22 g Chlorkohlensäureester. Erhalten 24 g Phenylmethylolcarbonat vom Siedepunkt 222—230°.



Die Menge des Kaliumkarbonats ist also im Anschluß an die früher angegebene Gleichung so zu berechnen, daß es während des Prozesses in Kaliumbikarbonat übergeht.

Für Kondensationen, bei denen so empfindliche Verbindungen, wie es Nitroisopropylalkohol ist, in Betracht kommen wird Kaliumkarbonat, falls überhaupt im beabsichtigten Fall genügend kondensierend zu wirken vermag, der vorangehend besprochenen Kalilauge durchaus vorzuziehen sein. So nach HENRY,<sup>1</sup> wenn man zu einem äquimolekularen Gemenge von Nitromethan und Acetaldehyd ein wenig Ätzkali fügt, eine sehr heftige Einwirkung statt, und nach der Gleichung

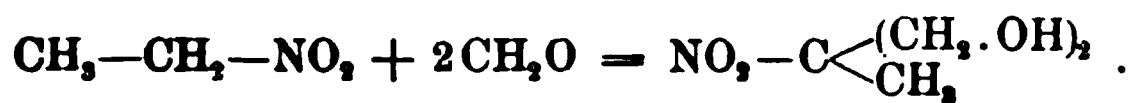


erfolgt durch aldolartige Bindung der Nitroisopropylalkohol. Nimmt man an Stelle von Kalilauge eine Lösung von Kaliumkarbonat, so geht die Reaktion weit ruhiger vor sich, und man erhält eine bessere Ausbeute an unter 30 mm Druck bei 112° siedenden Alkohol.

Als HENRY<sup>2</sup> Nitromethan und käufliche Formaldehydlösung im Verhältnis von 3 Mol. zu 1 Mol. mischte und eine kleine Quantität Kaliumkarbonat zufügte, fand äußerst lebhaft Reaktion statt nach der Gleichung



Nitroisobutylglycerin, welches hierbei in theoretischer Ausbeute entsteht, kristallisiert in farblosen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Äther. Nitroäthan reagiert in analoger und ebenso lebhafter Weise wie das niedere Homologe nach der Gleichung:



Die dabei entstehende Nitroisobutylglykol ähnelt der vorigen Verbindung. Sekundäres Nitropropan reagiert weniger lebhaft mit Formaldehyd als die niederen Homologen, und zwar wirken hier gleiche Moleküle aufeinander zur Bildung von tertiärem Nitroisobutylalkohol  $\text{NO}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{smallmatrix}$ : weißer Kristall, der weniger leicht löslich in Wasser, leichter löslich in Äther sind, als die beiden vorigen Verbindungen. Es reagieren, wie man sieht, eben so viele Moleküle Formaldehyd, wie Wasserstoffatome in direkter Bindung mit dem Kohlenstoffatom stehen, welches die Nitrogruppe trägt.

<sup>1</sup> Cr. 120. 1265. — <sup>2</sup> B. 28. R. 774.

### Kalkmilch.

Mit Kalkmilch polymerisierte Löw Formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  zu Zucker zur Formose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , indem er eine 3,5—4 prozentige Lösung Aldehyds mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Umrühren eine halbe Stunde stehen liefs und dann filtrierte. Nach 5—6 Tagen Reduktionsfähigkeit der Flüssigkeit gegen FEHLINGSche Lösung sehr herabgeworden. Jetzt wird mit Oxalsäure neutralisiert, das eingeengte Filtrat auf Alkoholzusatz ameisensauren Kalk fallen, und das Filtrat von diesem scheidet, zur Sirupsdicke eingedampft, auf Zusatz von viel Alkohol und den durch die Kondensation entstandenen Zucker als zähe Masse ab.

Zur Methose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  kam er<sup>1</sup> nach weiterer Ausbildung des Verfahrens folgender Art:

Zu 4 Liter Wasser wurden 40 g Formaldehyd in Lösung von bekanntem Gehalt, 0,5 g Magnesia und eine geringe Menge Magnesium (2—3 g) gesetzt. Diese Lösung wurde in einer fast ganz damit gefüllten Flasche mit 350—400 g granuliertem Blei, von dessen teilweisem Umlösen in Bleihydroxyd er sich günstige Wirkungen versprach, in einem Wasserbade auf ca. 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe (etwa 20 ccm) beim Kochen keinen stechenden Geruch von Formaldehyd wahrnehmen liefs, was nach ca. 12 Stunden der Fall ist.

Die Flüssigkeit läfst sich bei etwa 50° bis zu fast ganz farblos verdunsten. Dieser wird zunächst mit 80 prozentigem Alkohol ausgefällt, die erkaltete Lösung mit etwas Äther versetzt, um den Rest von Magnesiumsulfat abzuscheiden und dann mit mehr Äther unter Zusatz von Ligand die Hauptmasse des Zuckers ausgefällt.

Sie wird mit heifsem absolutem Alkohol behandelt, wobei in der noch etwas ungelöst bleibt und wieder mit Äther ausgefällt. Wird dieser ausgefällte Sirup mit Wasser gelöst und durch Verdunsten der Lösung entfernt, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, intensiv und reich schmeckender Sirup, welcher FEHLINGS Lösung höchst energisch reduziert, Brom schwerer angegriffen wird als Dextrose, mit Salzsäure erwärmt Huminsubstanz abscheidet, mit Alkalien bald gelbbraune Farbe annimmt, überhaupt die wichtigsten Charaktere von Zuckerarten zeigt.

Der auf das sechs- bis achtfache Volum verdünnte Sirup kommt etwas frischer Bierhefe versetzt bald in lebhafte Gärung.

TOLLENS und WIGAND<sup>2</sup> kamen bei der Einwirkung von Kalk auf ein Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd zum Penta-Erythrit, vierwertigen synthetischen Alkohol.

### Magnesiumchlorid.

MAZZARA<sup>3</sup> erhielt Propyl-m-kresol  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \nearrow \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{---} \text{CH}_2 \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$  durch Erhitzen von m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Magnesiumchlorid.

<sup>1</sup> B. 22. 475. — <sup>2</sup> Ann. 265. 317. — <sup>3</sup> J. B. 1882. 710.

farohr auf 200—210° während 8—10 Stunden. Das zuerst mit salzigem Wasser gewaschene Produkt wurde durch fraktionierte Destillation . Das Destillat gab an verdünnte Kalilauge den neuen Körper als ab, während etwas gleichzeitig gebildeter Propylester  $C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow C_2H_5 \\ \searrow CH_2 \\ \searrow O.C_2H_5 \end{matrix}$  blieb, und so vom Hauptprodukt getrennt wurde. Das Verfahren auch zur Darstellung anderer homologer Phenole gedient.

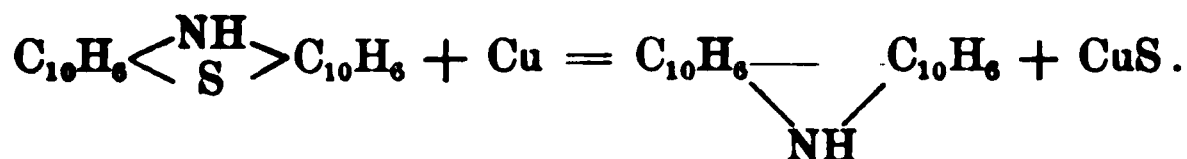
### Kupfer.

Kupfer vermag namentlich durch Herausnahme von Schwefel sowie auch logene aus Verbindungen den Zusammentritt der Reste zu veranlassen. rwendet es in fein verteiltem Zustande; wahrscheinlich wird sich das LITTERMANN (Seite 359) dargestellte, nachdem es im Wasserstoff- oder asstrom getrocknet ist, besonders brauchbar erweisen.

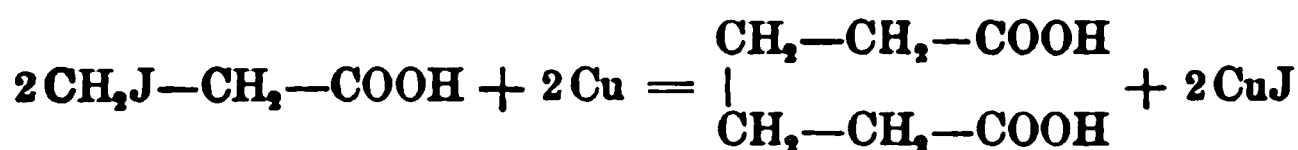
t feinverteilter Kupfer hat BERTHELOT<sup>1</sup> die schon erwähnte berühmte e des Methans aus anorganischem Material, nämlich aus Schwefel- off und Schwefelwasserstoff, indem er diese zusammen über das e Metall leitete, ausgeführt.



is<sup>2</sup> erhitze ein inniges Gemenge von 1 Teil Thio-β-Dinaphtylamin mit i unmittelbar vorher im Gasstrom schwach geglühten Kupferpulvers Retorte unter Durchleiten von Kohlensäure. Sehr bald trat Schwärzung als ein, und schließlich destillierte β-Dinaphtylkarbazol in einer Aus- on etwa 50% über.



RE<sup>3</sup> führte β-Jodpropionsäure durch Erhitzen mit feinverteilter Kupfer o



insäure über.

aber GILL<sup>4</sup> mit Hilfe von feinverteilter Kupfer Chlorbenzalchlorid lorstilben überführen wollte, war die Ausbeute so schlecht, daß er h einem besser wirkenden Metall umsaß. Er fand dieses im Silber; shalb dort.

### Kupferchlorür.

den Aluminiumchloridsynthesen fanden wir jene glänzende Erweiterung 1 nach GATTERMANN, die durch gleichzeitige Anwendung von Kupfer-

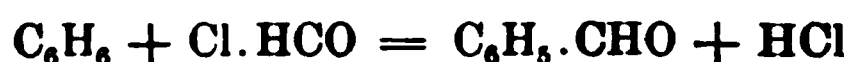
m. Ch. Ph. 3. 53. 69. — <sup>2</sup> B. 19. 2243. — <sup>3</sup> J. Ch. 1. 157. 26. 651.

chlorür erreicht wird. Sie gestattet also z. B. die Wirkung des nicht fähigen Ameisensäurechlorids zu erreichen, indem man in des Kupfer Gegenwart Kohlenoxydgas und salzsaures Gas durch das Reaktionsgemisch



Dieses führte ihn dann weiter zu einer direkten Synthese von Aldehyde, wie wir gesehen haben. Wir haben an jener Stelle die Arbeitsweise, wie sie in einem Patent niedergelegt ist, wiedergegeben lassen wir auch eine der wissenschaftlichen Litteratur entnommene Beschreibung der Arbeitsmethode folgen. Die Idee Kupferchlorür als Reaktionsmittel für Körper, die in seiner Gegenwart nur in statu existenzfähig sein können, auf diesem Wege an Reaktionen teilnehmen lassen, kann vielleicht noch sehr merkwürdige Erweiterungen nach verschiedensten Richtungen hin erfahren. Man braucht sich ja durchs auf Kupferchlorür zu beschränken. Haben wir doch eben beim Kupfer gesehen, daß man für pyrogene Versuche z. B. Methan in statu nascendi in der Verfügung haben kann.

Um p-Tolylaldehyd aus Toluol darzustellen, leiten GATTERMANN<sup>1</sup> KOCH<sup>1</sup> in eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein pulverisiertem dargestelltem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür bei Temperatur von 20—25° unter gutem Umrühren einen Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Sie entnehmen das Kohlenoxyd einem zehn Liter fassenden Gasometer, dessen Inhalt im Laufe



ca. 3 Stunden durch das Reaktionsgemisch geschickt wird, wobei ca. 1 Liter Kohlenoxyd absorbiert werden. Das entweichende Gas wird in einem Gasometer aufgefangen und nochmals im Laufe von ca. 3 Stunden das Reaktionsgemisch geleitet, wobei noch ca. 1—2 Liter aufgesaugt werden. Den Salzsäurestrom entwickeln sie aus einem KIPPSchen Apparat, der mit geschmolzenem Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure befüllt ist, und regulieren ihn so, daß er etwa die Hälfte der Intensität des Kohlenoxydstromes besitzt. Siehe aber Seite 377. Die Reaktion führt man in einer weithalsigen Fleischextraktbüchse aus, welche mit einem einfach durchbohrten Korke versehen ist. Durch die mittlere Bohrung des Rührers (Schaufelrad aus Glas), während in den seitlichen Öffnungen Leitungs- und Ableitungsrohr sich befinden. Das zähflüssige dunkle Reaktionsprodukt wird hernach in einem geräumigen Kolben auf zerkleinertes Aluminiumguss gegossen, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung die Aluminiumdoppelverbindungen zersetzt werden und eine leichtbewegliche Ölschicht abscheidet. Darauf treibt man den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über. Im Destillationskolben darf bei geleiteter Reaktion nur eine sehr kleine Menge eines harzigen Zersetzungsproduktes zurückbleiben. Das Destillat — Öl und wässrige Flüssigkeit wird hierauf längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ungelöste Toluol (ca. 8 g) im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Sollte sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds in festem Zustand bilden, so wird sie durch Erhitzen auf 50° zersetzt.

<sup>1</sup> B. 30. 1622.

den, so fügt man so lange Wasser hinzu, bis sie gelöst ist. Die filtrierte wässrige Lösung wird dann so lange mit entwässelter Soda, bis sie deutlich alkalisch reagiert, worauf man den reinen Aldehyd mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliesslich mit Äther und gewinnt so nach dem Verdampfen des letzteren ca. 20—22 g vollkommen reinen Tolylaldehyd, welcher sich als die Paraverbindung erweist, der Oxydation ausschliesslich p-Toluylsäure erhalten wird.

### Natrium.

Manche Kondensationen, die mit trockenem Natriumäthylat (siehe weiterführbar sind, können mit noch besserem Erfolge durch metallisches Natrium bewirkt werden. So kommt man auf diesem Wege vom Aceton Essigester ausgehend



er Art zum Acetylaceton.

In Gemenge von 1 Mol. Aceton und 3—4 Mol. Essigester wird gut umgerührt und darauf die dem Aceton äquivalente Menge von Natrium in Form eines dünnen Draht zugefügt. Diese Mischung wird zunächst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der grösste Teil des Natriums verschwunden ist. Zur Vollendung der Reaktion wird noch eine Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaktion fügt man Eiswasser hinzu, und trennt die alkalische wässrige Lösung von dem schwimmenden Essigester. Die Isolierung des Acetylacetons kann leicht durch das Kupfersalz des Diketons bewirkt werden (siehe bei den Kupferverbindungen Seite 471).

Weit genauere Angaben über die Darstellung des Acetylacetons auf diesem Wege hat aber CLAISEN<sup>2</sup> gemacht. Zur Darstellung von 1,3 Diketons dient ihm Natrium in folgender Weise. Je 100 g Natrium werden in einem Kolben abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 Liter fassenden Kolben gepresst, in welchen man vorher, um die Oxydation des Natriums zu verhindern, etwa 30—50 ccm trockenen Äther eingefüllt hat. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden, gut gekühlt und mit 900 ccm Essigester beschickt, der vorher bereits gekühlt war, und möglichst alkoholfrei sein soll. Unter fortdauernder Abkühlung mit einem Kältegemisch giebt man nach und nach 314 ccm Aceton hinzu, indem man nach jedem Zusatz umschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die heftige heftige Einwirkung vorüber ist.

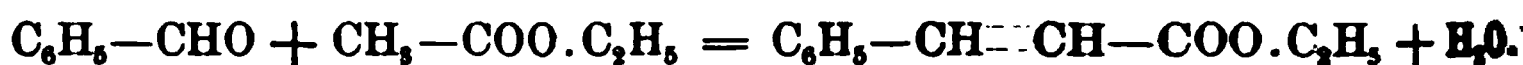


Zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, weil sonst das Natrium Zeit braucht, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigesters in Natriumacetessigester zu verwandeln. Nach beendigtem Eintragen wird der Kolben noch eine Zeit in Eiswasser und dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Zufügen von 1½ Liter Eiswasser löst man hierauf

<sup>1</sup> D. R.-P. 49542. — <sup>2</sup> Ann. 277. 169.

das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe wässrige Schicht vom aufschwimmenden Essigester, und säuert sofort eben mit Essigsäure an, man das Diketon zur Reinigung ins Kupfersalz überführt, worüber Nähere also bei den Kupfersalzen finden.

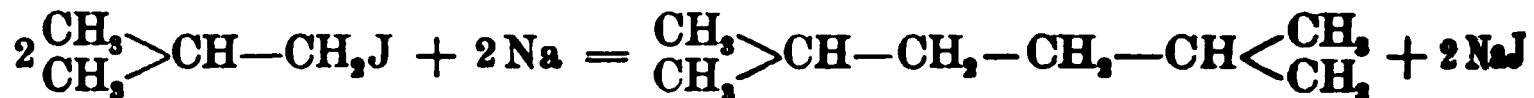
Folgender Art kommt man mittels Natrium zum Zimtsäureester, erst die Zimtsäure darzustellen.<sup>1</sup> Man fügt zu alkoholfreiem Essigester (etwa 5—6 Mol.), der in Eiswasser gekühlt wird, 1 Atom feingeschnittenes Natrium. Alsdann läßt man Benzaldehyd allmählich hinzufliessen, so daß die Reaktion nie zu lebhaft wird.



Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man den Ester ab, den man mit Chlorcalcium trocknet und rektifiziert.

Im allgemeinen verfährt man somit etwa derart, daß man die Ausgangsmaterialien mit trockenem Äther, Benzol, Toluol übergießt und das 1½fache der berechneten Menge Natrium in sauberen dünnen Schichten einträgt. Man arbeitet am Rückflusskühler und kühlt den Kolben während des Eintragens. Wegen der Heftigkeit, mit der die Reaktion beim nachherigen Anwärmen vor sich geht, ist es besser, sie sich ein längeres Stehen in der Kälte vollziehen zu lassen. Die Ausbeuten betragen dann 50—75% der theoretisch möglichen Menge.

Für Kondensationszwecke zuerst, und zwar zur Reaktion auf halogenisierte Körper hat WÜRTZ<sup>2</sup> das Natrium verwendet, indem er mit seiner Hilfe vom Isobutyljodid zum Diisobutyl



überging. Kalium vermag wegen allzu heftiger Einwirkung das Natrium nicht zu vertreten. Allgemeine Bedeutung erlangte diese Synthese aber erst durch FITTIG,<sup>3</sup> welcher auf diesem Wege verschiedene Reste aneinanderbaute und so z. B. die Homologen des Benzols aufbaute.



Als er und TOLLENS<sup>4</sup> Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Jodmethyl, welches sie der geringeren Flüchtigkeit halber dem Brombenzol vorzogen, einwirken ließen, waren die Resultate wenig erfreuliche. Nachdem sie aber das Gemisch mit trockenem alkoholfreiem Äther, und zwar in gleichen Teilen verdünnt hatten, wirkte das Natrium weit lebhafter ein, und der freiwilligen Erwärmung halber wurde das Gefäß in kaltes Wasser gestellt. Nach mehreren Stunden destillierten sie ab. Das Destillat enthielt kein Benzol, und nur äußerst geringe Mengen von Diphenyl. Durch Fractionieren erhielten sie sodann das reine Toluol. In gleicher Weise stellten Äthylbenzol und Amylbenzol dar.

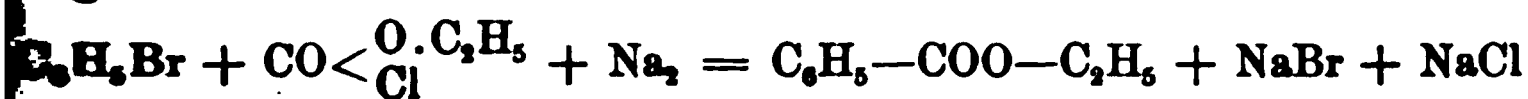
Diese Synthese läßt sich durchführen, gleichgültig ob sich das Halogen im Kern oder in der Seitenkette befindet.

<sup>1</sup> D. R.-P. 53671. — <sup>2</sup> Ann. 96. 365. — <sup>3</sup> Ann. 149. 342.

<sup>4</sup> Ann. 131. 305.

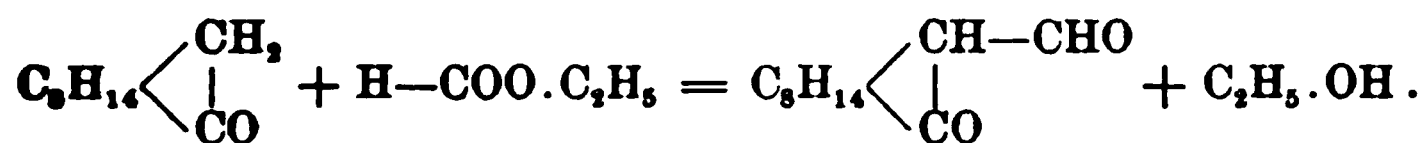
## Natriumamalgam.

ORTZ<sup>1</sup> bediente sich auch des Natriumamalgams und zwar speziell zur Synthese von Karbonsäureestern. Er erhitzte z. B. 90 g Brombenzol mit Chlor-kohlensäureester und 3,5 kg 1prozentigen Amalgams mehrere Tage im Rückflusskühler im Kochsalzbade auf 110°. Nach dieser Zeit goß er das Quecksilber von der festgewordenen Salzmasse ab, extrahierte diese mit Äther und erhielt aus diesem durch fraktionierte Destillation nach der folgenden Gleichung



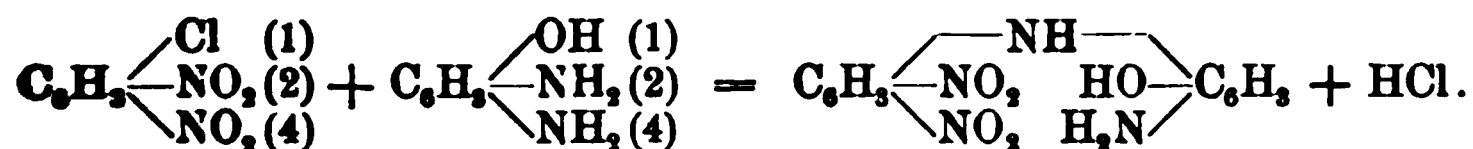
Chlor-kohlensäureester.

Kampferaldehyd<sup>2</sup> erhält man am besten, wenn man Natrium (1 Atom) in einer Lösung von Kampfer (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auflöst und dann unter Abkühlung 1 Mol. Ameisensäureester zufügt. Nach dem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkoholische Lösung, welche den Kampferaldehyd jetzt in Form seines Natriumsalzes enthält, von dem schwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung der salzartigen Verbindung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölig ausgeschiedene Aldehyd mit Äther aufgenommen, aus dem er krystallisiert.



## Natriumacetat.

Seite 581 wiesen wir bereits darauf hin, daß Natriumacetat vielen zu versäuernden Mischungen, bei denen die Kuppelung der Ausgangsmaterialien durch den Austritt von Salzsäure vor sich geht, nur zu dem Zweck zugesetzt wird, an die Stelle der Mineralsäure in das Gemisch die schwächere Essigsäure einzubringen. Nachdem wir hier noch zwei solche Fälle kennen gelernt haben, wollen wir es dann auch in seiner Wirkung als Kondensationsmittel an sich zeigen. Man vermag z. B. in seiner Gegenwart Chlordinitrobenzol (1:2:4) mit Diamidophenol (1:2:4) zu einem Oxyamidodinitrodiphenylamin zu kondensieren.



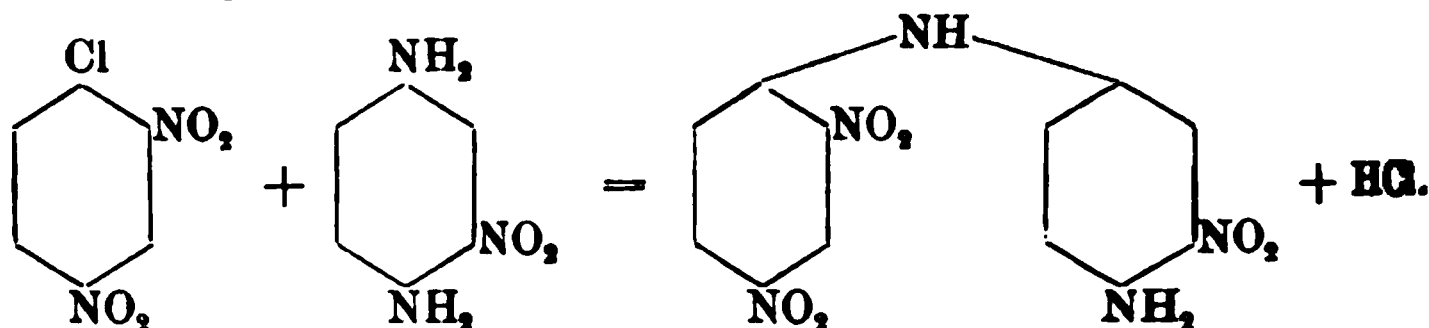
Man wird eine Lösung von 25 kg Chlordinitrobenzol<sup>3</sup> in Alkohol mit 20 kg Diamidophenol und 50 kg krystallisiertem Natriumacetat versetzt einige Stunden am Rückflusskühler in leichtem Sieden erhalten. Man entfernt heiß vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und läßt abkühlen, wobei das Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet.

Setzt man Chlordinitrobenzol mit Nitro-p-Phenylendiamin um, indem man 31 Teile ( $\frac{1}{5}$  Mol.) des letzteren in 240 Teilen Alkohol löst, und dazu

<sup>1</sup> Ann. Suppl. 7. 125. — <sup>2</sup> D. R.-P. 49165 und 49542. — <sup>3</sup> D. R.-P. 107971.



44 Teile des ersteren in 150 Teilen Alkohol gelöst, sowie 20 Teile Essigacetat und 40 Teile Wasser giebt, und zum Sieden erhitzt, so erst nach einiger Zeit die ganze Masse.

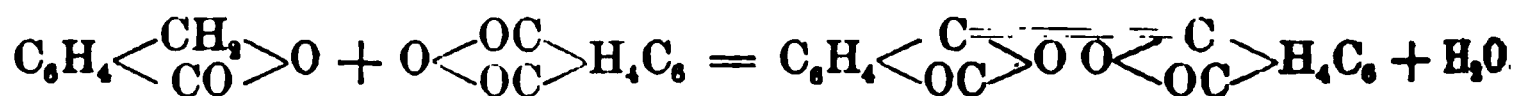


Doch erhitzt man zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde, worauf man nach dem Erkalten das gebildete Trinitro-p-amidodiphenylamin<sup>1</sup> absaugt.

Wasserfreies Natriumacetat, welches zu Kondensationen Verwendung finden soll, erhält man durch Schmelzen des wasserhaltigen in einer Zinn- oder Nickelschale. Zuerst entweicht das Wasser, wobei allmählich der Rückstand ganz dick wird, der schließlich zu einer klaren Flüssigkeit von freiem Natriumacetat zusammenschmilzt, den man nach dem Erstarren pfeift. Das wasserfreie Natriumacetat kann als solches zu Kondensationen Verwendung finden, die aber bis jetzt kein großes Interesse bieten. Seinen bisher übertrroffenen Wert hat es in Form der „PERKINSchen Synthese“, bei welcher jedoch manchmal besser durch Kaliumacetat zu ersetzen sein mag.

Betrachten wir einige Anwendungen von ihm als Kondensationsmittel mit Zugabe eines Säureanhydrids.

GRÄBE und GUYE<sup>2</sup> mischten 10 Teile Phthalid, 17—20 Teile Phthalanhydrid und 5 Teile Natriumacetat und erhitzten 10 Stunden auf 260°. Die Schmelze hinterließ nach dem Auskochen mit Wasser und wenig Alkohol krystallinisches Diphtalyl in einer Ausbeute von 55%.



RUHEMANN<sup>3</sup> schmolz Paratolylessigsäure mit der 1½fachen Menge Phthalanhydrid und 1/50 Gewichtsteil Natriumacetat in einem Kölbchen zusammen. An der Stärke der aus diesem entweichenden Kohlensäure und Wasserdampfes konnte er den Verlauf der Reaktion verfolgen: es hat p-Xylalpthalid gebildet,



Ausbeute 75% der Theorie.

GABRIELS<sup>4</sup> Versuche hinsichtlich der Kondensation zwischen Phthalanhydrid und Acetessigester mit Natriumacetat ergaben, daß bei Einwirkung dieser Körper aufeinander sich sehr komplizierte Derivate bilden.

Wir gehen nunmehr zur PERKINSchen Synthese über. Diese besteht in der Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Aldehyde der aromatischen Reihe.

<sup>1</sup> D. R.-P. 110360. — <sup>2</sup> Ann. 233. 241. — <sup>3</sup> B. 24. 3965.

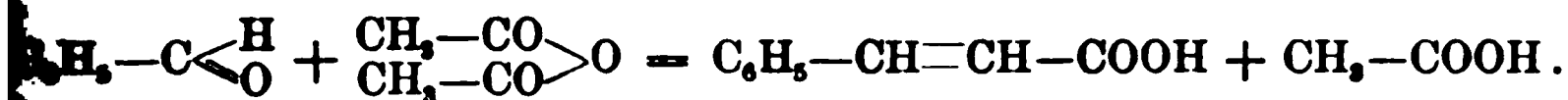
<sup>4</sup> B. 17. 1389.

anwart des entsprechenden Natriumsalzes, als welches besonders viel Natriumacetat dient.

Nach PERKIN<sup>1</sup> erhält man Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd (1 Teil), Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (3 Teile). Nach TIEMANN und HERZFELD<sup>2</sup> werden 3 Teile Benzaldehyd, 3 Teile gepulvertes Natriumacetat und 10 Teile Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Masse lässt sich beim Digerieren mit Wasser ein schweres, allmählich fest werdendes Öl aus, welches in Äther gelöst wird.

Der ätherischen Lösung entzieht man durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung etwaigen Benzaldehyd, mit Natriumkarbonatlösung die Zimtsäure.

Ansäuern mit Salzsäure fällt diese alsdann aus der Lösung des zimmt-Natriums aus:

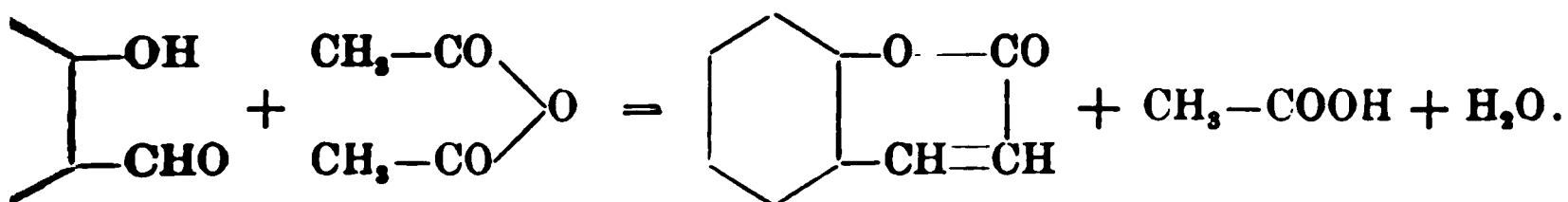


Über die Theorie des Verfahrens gehen die Meinungen auseinander.

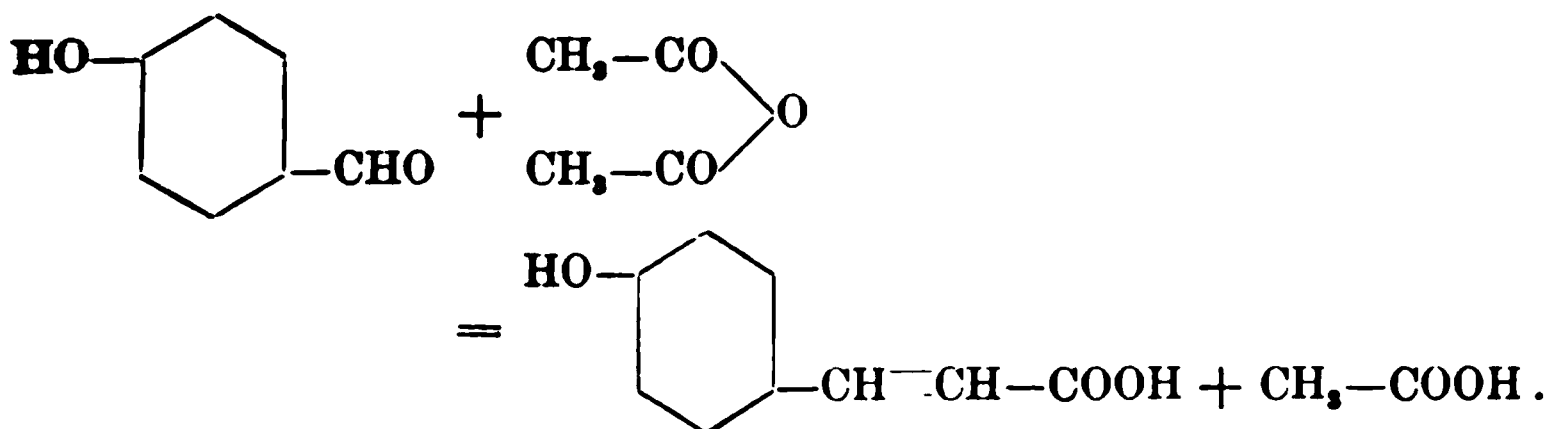
Nach FRIEDRICH<sup>3</sup> verbinden sich erst der Aldehyd und das Natriumacetat, das Essigsäureanhydrid wasserentziehend wirkt, wie folgende Gleichung wiedergeben:



Mittels der PERKINSchen Synthese erhält man Kumin<sup>4</sup> (Kumarsäureanhydrid) durch Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.



Nimmt man an Stelle von o-Oxybenzaldehyd den p-Oxybenzaldehyd, so kann man statt zum Parakumarsäureanhydrid zur Parakumarsäure kommen; nur Orthoverbindungen liefern doch derartige innere Anhydride.



Diese Kondensation bewirkten TIEMANN und HERZFELD<sup>5</sup> in der Weise, 8 Teile des Natriumsalzes des Paraoxybenzaldehyds mit 5 Teilen essigsaurem Natrium und 20 Teilen Essigsäureanhydrid einige

<sup>1</sup> J. B. 1877. 789. — <sup>2</sup> B. 10. 68. — <sup>3</sup> B. 14. 1826. — <sup>4</sup> B. 8. 1599.

<sup>5</sup> B. 10. 65.

Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurden. Durch Behandeln mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gelangten sie zur Acetylparakumarsäure, die durch Erwärmen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zersetzt wurde. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich alsdann die Parakumarsäure aus. Diese synthetische Darstellung wiederholte ERMANN<sup>1</sup> und fand, daß die Ausbeute dabei 25% des angewandten Paraoxybenzaldehyds betrug. Eine viel beträchtlichere Menge, nämlich 70% des angewandten Paraoxybenzaldehyds erhielt er durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 Teilen Paraoxybenzaldehyd mit 8 Teilen entwässertem essigsäurem Natrium und 10 Teilen Essigsäureanhydrid in einem Einschlussrohr auf 175°. Der ganze Rohrinhalt wurde alsdann einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Parakumarsäure mit Salzsäure abgeschieden. Vom beigemengten Aldehyd wurde sie durch Extrahieren in Äther und Ausschütteln mit einer wässrigen Natriumbisulfidlösung getrennt. Eine Ausbeute von 52% des Paraoxybenzaldehyds wurde durch 24 stündiges Erhitzen obigen Gemenges im Paraffinbade auf 120–130° erhalten. Aus seinen Erfahrungen ist somit die Kondensation im geschlossenen Rohr vorzuziehen.

Auch KRÖBER<sup>2</sup> kam so zur o-Methylzimtsäure, daß er 5 Teile o-Tolualdehyd mit 6 Teilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 Teilen Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr ca. 5 Stunden lang auf 145–150° erhitzte; nach dem Erkalten goß er den Röhreninhalt in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, extrahierte mit Äther und trennte im Scheidetrichter. Auf Zusatz verdünnter Natronlauge fällt das Natriumsalz der Säure als weißes Pulver, welches auf einem Filter gesammelt wird. Aus der wässrigen Lösung des o-methylzimtsäuren Natriums scheidet dann Salzsäure die o-Methylzimtsäure ab.

Man kann somit durch entsprechende Wahl des Aldehyds zu den verschiedensten Säuren mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gelangen. erhielt SEELIG,<sup>3</sup> als er an Stelle von Benzaldehyd Trichlorbenzaldehyd benutzte, die Trichlorzimtsäure. Auch können an Stelle des Essigsäureanhydrids andere des Natriumacetats Homologe, wie Propionsäureanhydrid u. s. w. treten.

Die Ausbeuten der PERKINSchen Synthese pflegen beim Arbeiten in offenen Gefäßen meist zwischen 40 und 50% zu betragen, sinken aber bedeutend, wenn die Ausgangsmaterialien an und für sich zu Nebenreaktionen neigen.

Erwähnt sei die Beobachtung PLÖCHLS und WOLFRUMS,<sup>4</sup> die äquivalente Mengen Hippursäure und Salicylaldehyd mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von dem halben Gewicht des Salicylaldehyds mit Natriumacetat im Wasserbade erhitzen. Es findet nur Kondensation zwischen Aldehyd und Hippursäure statt, ohne daß eine Spur von Zimtsäure oder Kumarin entsteht, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen eigentlich erwartet werden kann; diese einfache Addition muß danach in diesem Falle ungleich leichter erfolgen, als die PERKINSche Reaktion.

EDELEANO und BUDISTHEANO<sup>5</sup> haben die PERKINSche Synthese mit der alten Beobachtung von BERTAGNINI,<sup>6</sup> nach der Acetylchlorid und Benzaldehyd Zimtsäure liefern,



<sup>1</sup> B. 20. 2559. — <sup>2</sup> B. 23. 1029. — <sup>3</sup> Ann. 237. 151. — <sup>4</sup> B. 18. 1183.

<sup>5</sup> B. Par. 3. 3. 191. — <sup>6</sup> Ann. 100. 126.

bert und gefunden, daß man zur Zimtsäure kommt, wenn man 1 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Acetylchlorid und 3 Mol. Natriumacetat unter Rückfluß kochen kocht. Die Ausbeute soll fast quantitativ sein. Falls dies richtig, ist vielleicht das infolge der Einwirkung der beiden letzten Reagentien oder sozusagen in statu nascendi vorhandene Essigsäureanhydrid das günstigste Ergebnis.

Man merke, daß die Synthese BERTAGNINIS, wenn man sie auf Homologe Isologe überträgt, bald versagt, bald ganz schlechte Ausbeuten giebt.

Nach zu inneren Kondensationen ist das Natriumacetat, und zwar in Wasser gelöst, verwendbar, indem LIEBEN<sup>1</sup> durch 36 stündiges Erhitzen von 10 ccm Acetaldehyd und 10 ccm 28 prozentiger Natriumacetatlösung auf 95° 37% der theoretischen Ausbeute an Krotonaldehyd  $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$  erhielt.

### Natriumäthylat.

Von CLAISEN<sup>2</sup> rührt die Verwendung des festen Natriumäthylats als Reaktionsmittel her, mit welchem geradezu überraschende Erfolge erzielt werden können. Wir finden uns hier wieder an unsere Äußerungen über Äthylamin erinnert. Dem Ausgangsgliede der Reihe der Natronlauge ist Natriumäthylat, in welchem ihr Wasserstoffatom durch Äthyl ersetzt ist, weit überlegen. Weiter wird man auch hier durch Variieren der Base die kondensierende Wirkung abtönen können. Manchmal mag Natriumäthylat oder mag Natriumpropylat u. s. w. noch brauchbarer sein. CLAISENS Versuche bezweckten von vornherein Radikale organischer Basen, wie Acetyl oder Benzoyl, in die Ketone einzuführen und so, zunächst in Vertretung nur eines Wasserstoffatoms durch den betreffenden Säureradikal, Diketonen von der allgemeinen Formel:  $\text{R.CO.CH}_2\text{.CO.R}$  zu gewinnen.

Wenn auch einzelne solche Körper, wie das Acetylaceton, Benzoyl-Benzoylacetophenon u. s. w. schon auf anderen Wegen dargestellt worden, so war er doch immer aufs neue wieder zu seinen Versuchen zurückgekehrt, einmal weil die direkte Einführung von Säureradikalen in die Ketone an sich ein gewisses theoretisches Interesse bot, und dann auch, weil sein hartnäckiges Verfahren die Darstellung zahlreicher Körper gestatten mußte, auf den anderen Wegen nicht zu erhalten waren. Auch war es sehr scheinlich, daß sich ein solches Verfahren auf die Aldehyde ausdehnen ließe zur Darstellung von Ketoaldehyden, wie beispielsweise des damals noch unbekannten Benzoylaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH}_2\text{.COH}$ , verwenden lassen würde. Nach manchen Mißerfolgen ist es ihm schließlich gelungen, in der Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen mit Aldehyden einen Weg zur Darstellung solcher Verbindungen aufzufinden. Es ist zweckmäßig,<sup>3</sup> möglichst frisch bereitetes Natriumäthylat anzunehmen, welches gleich nach der Darstellung in einem heißen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird.

Nach FLEISCHHAUER<sup>4</sup> ist es nur, so lange es noch weiß ist, zu ver-

<sup>1</sup> *M. Ch.* 18. 519. — <sup>2</sup> *B.* 20. 655. (1888). — <sup>3</sup> *B.* 22. 1010.  
<sup>4</sup> *J. pr. Ch.* 2. 47. 376.

wenden. Durch Stehen gelb gewordenen Material ist für Kondensation völlig unbrauchbar.

Das Natriumäthylat läßt sich außer in zugeschmolzenen Glasgefäßen schlecht aufbewahren, es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Luft zu absorbieren. Wie HEMMELMAYR<sup>1</sup> gezeigt hat, bildet sich dabei saures Natrium.

Zur Darstellung des alkoholfreien bei 200° im Wasserstoff getrockneten Produktes sind nach CLAISEN, falls es sich um größere Mengen handelt, Glasgefäße wenig geeignet, da sie häufig springen und an gleichmäßiges Erhitzen der nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestört wird. Man bediente sich mit Vorteil eines Kupfercylinders von der hier skizzierten Form, welcher einige Liter faßt, in ein entsprechend geformtes Ölbad ein-

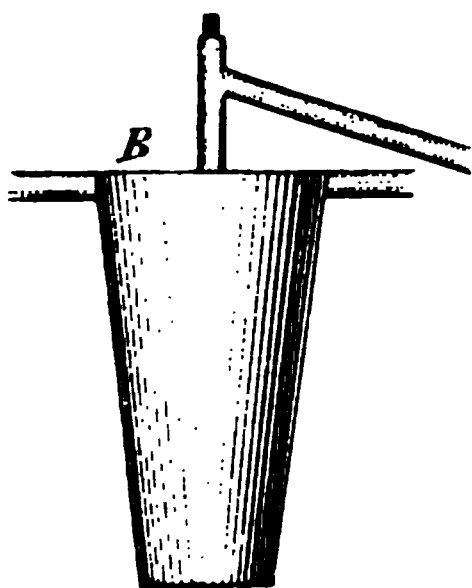


Fig. 112. Kupfercylinder zur Darstellung von trockenem Natriumalkoholat.

und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch eine Zwischenlage und Schrauben mit einem Deckel verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingießen der Natriumäthylatlösung und nach dem Überleiten des Wasserstoffs, andererseits ein Rohr für den abdestillierenden Alkohol angebracht ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem Apparat, einem mit Rückflusskühler versehenen, in welchen auch der aus dem Kupfercylinder abdestillierende Alkohol immer wieder zurückgeführt und zur Auflösung neuen Natriums verwendet wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Apparat gegeben u. s. w., bis er ganz mit trockenem Natriumäthylat gefüllt ist. Auf diesem Wege kann man unter Anwendung von verhältnismäßig

wenig Alkohol in wenigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Produktes gewinnen.

Kleine Mengen davon wird man jetzt vielleicht besser nach dem von BRÜHL und BILTZ<sup>2</sup> angegebenen Verfahren bereiten. Man löst in ihnen den Alkohol (Methyl- oder Äthylalkohol) in Toluol oder Xylol auf und allmählich die theoretische Menge Natrium, oder vielleicht auch der Kalium-Natriumlegierung, zu und erhitzt am Rückflusskühler, der mit Natronkalkrohr verschlossen ist, im Ölbad. Da die Alkoholate in Benzol, Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, findet eine erst beim Schütteln eintretende Umhüllung der Metallkugeln mit ihnen und infolgedessen eine langsame Aufzehrung dieser statt, so daß das Erhitzen lange fortgesetzt werden muß. Schließlich erhält man aber die alkoholfreien Verbindungen als schneeweiße gelatinöse Massen, die im ursprünglichen Lösungsmittel suspendiert sind.

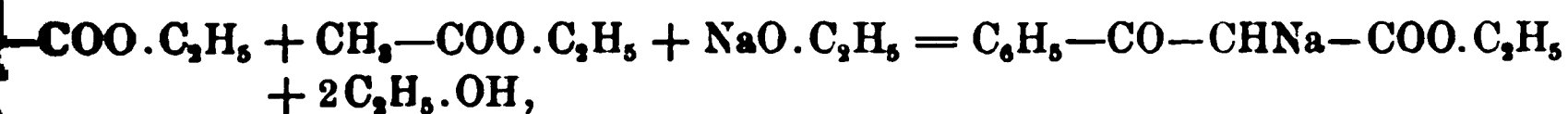
Wie wir im folgenden sehen werden, gelingen glücklicherweise auch Kondensationen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, was das Verfahren zu einem weit bequemeren macht, weil dadurch die Darstellung des absoluten Alkohols fortfällt.

<sup>1</sup> M. Ch. 12. 115. — <sup>2</sup> B. 24. 649.

Ob man sich der festen Verbindung oder besser einer Lösung von Natriumalkoholat bedient, wird man aus den zahlreichen auf dieses Kondensungsverfahren bezüglichen sich hier anschließenden Mitteilungen häufig für Versuche von vornherein zu beurteilen vermögen.

Was man sehr bald nach dem Auffinden des Verfahrens auf diesem Wege kondensierte, ersehen wir aus folgenden Mitteilungen eines Patentes.

Einwirkung eines Säureesters auf einen anderen, der an dem der Methylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom noch vertretbaren Wasserstoff hat, entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat in beträchtlicher Menge Säureester bzw. deren Natriumverbindungen. So bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Benzoeester und Essigsäure Natriumbenzoylessigester,



welchem durch Zusatz von Essigsäure der Benzoylessigester selbst abgetrennt werden kann.

Weiter entstehen durch Einwirkung von Säureestern auf Ketone unter gleichen Bedingungen Ketoketone, oder durch Einwirkung von Kohlenstoffäthern Ketonsäureester. So erhält man aus Benzoesäureester und Aceton Benzoylaceton,



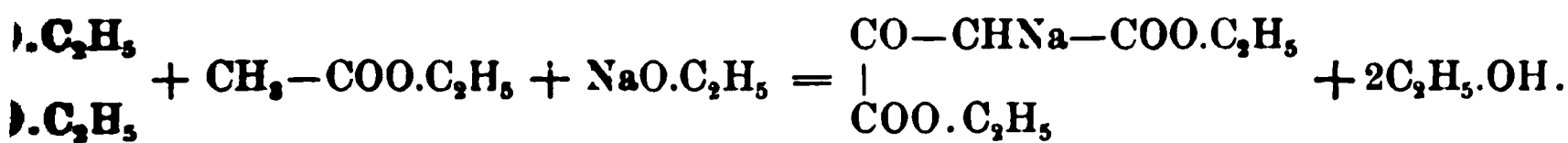
aus Benzoeester und Acetophenon Benzoylacetophenon,



aus Kohlensäureester und Acetophenon Benzoylessigester.



Ebenso gehören die Ester der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen zu den Säureestern, deren Säureradikale sich bei Einwirkung von Natriumalkoholat in andere Säureester und Ketone einführen lassen. So liefert Oxalester mit Essigester den Oxalessigester.<sup>1</sup>

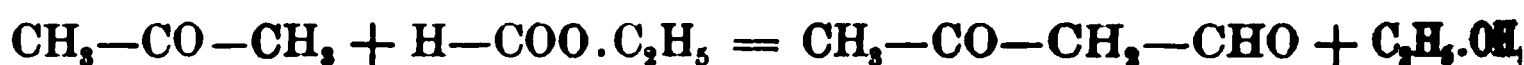


Zur Darstellung solcher Körper<sup>2</sup> soll man ganz allgemein folgender Art vorgehen. 1 Mol. Natriumäthylat wird z. B. mit 1 Mol. Benzoeester auf dem Wasserbade 1—2 Stunden erwärmt, der entstandene Brei mit 2 Mol. Essigsäure gut durchgemengt und das Ganze 1—2 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wird 1 Mol. Eisessig und danach Wasser zugefügt. Das verschiedene Öl wird, nachdem es mit Sodalösung gewaschen und mit Natriumkarbonat getrocknet worden ist, im Vakuum rektifiziert, wobei zunächst Essigsäureester und unveränderter Benzoeester, nachher reiner Benzoylessigester überdestilliert. Er ist mit dem von BAEYER und PERKIN<sup>3</sup> aus Phenylpyruvatsäureester dargestellten Produkt identisch.

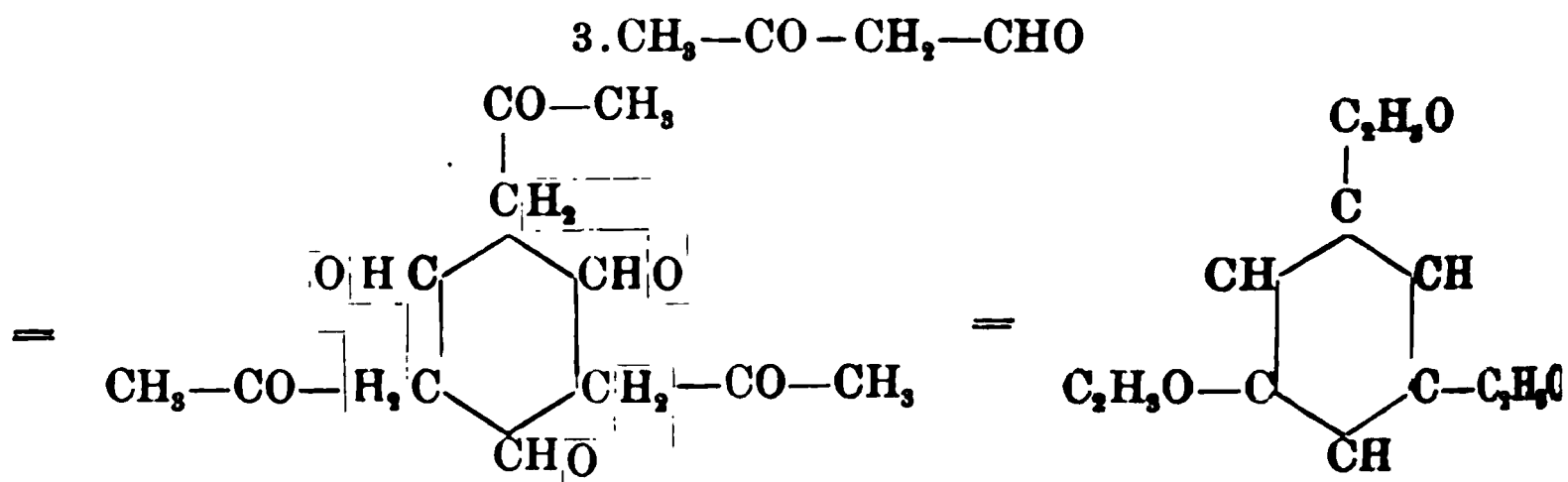
<sup>1</sup> B. 19. 3225. — <sup>2</sup> D. R.-P. 40747. — <sup>3</sup> B. 16. 2128.

Zum Ketoketonen kommt man auch etwa so. 1 Mol. Natrium wird mit einem Gemenge von 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Benzoeester gut vermischt und so einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die entstandene gelbe krystallinische Masse, im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylaceto-phenons (Dibenzoylmethans) bestehend, wird mit kaltem Wasser ausgezogen und in die wässerige Lösung Kohlensäure eingeleitet, worauf sich das Benzoylaceto-phenon<sup>1</sup> in fast reinem Zustande abscheidet.

Auch Ketone der Fettreihe lassen sich zu derartigen Kondensationsprodukten verwenden, und so kommt man zum Acetylaldehyd<sup>2</sup> durch Kuppelung von Aceton mit Ameisensäureäthylester,



wenn man 1 Mol. bei 200° getrocknetes Natriumäthylat mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Äther oder Ligroin übergießt, und der gekühlten Mischung ein Gemisch von je 1 Mol. Aceton und Ameisensäureäthylester zusetzt. Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weißen Masse, die durch Absaugen aus dem Natriumsalz des Acetylaldehyds bestehenden Masse, die mit Ligroin oder Äther gewaschen und auf porösen Platten im Vakuum getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht isolierbar, da sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lösung Natriumsalzes 3 Moleküle von ihm zu Triacetylbenzol zusammenlagern.



Wir lassen nunmehr weitere Angaben folgen, wie CLAISEN nach seiner Methode im Laboratorium arbeitet.

Er kondensierte mit dem Mittel Säureester mit Ketonen z. B. folgender Art und erhielt nach der Gleichung<sup>3</sup>



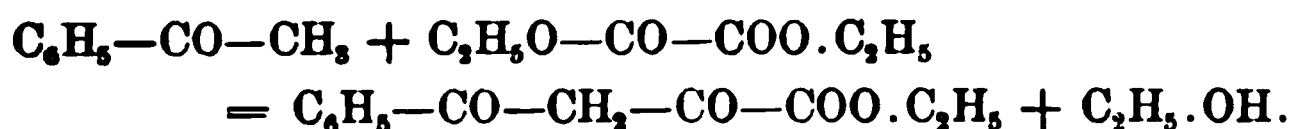
aus Benzoeester und Acetophenon Dibenzoylmethan, welches im vorangehenden auch als Benzoylaceto-phenon bezeichnet war. Zu dem Zwecke vermischt man Natriumäthylat mit einem Gemenge der Ausgangsmaterialien. Die dünnflüssige Mischung erstarrte sehr bald unter spontaner Erwärmung zu einer krystallinischen Masse, die im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylaceto-phenons bestand. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge hält man eine Flüssigkeit, aus der Kohlensäure den neuen Körper in 50% vom Gewicht des zur Verwendung gekommenen Acetophenons abscheidet.

<sup>1</sup> B. 16. 2134. — <sup>2</sup> D. R.-P. 45367. — <sup>3</sup> B. 20. 655.



Benzoylacetone,<sup>1</sup>  $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$ , erhält er in der Weise, er alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit überschüssigem Essigester (2 Mol.) übergießt, und der mit Eis gekühlten Mischung das Acetophenon (1 Mol.) zufügt. Die Mischung verflüssigt sich zuerst und erstarrt zu einem Brei von Benzoylacetonnatrium. Die Ausbeute an Benzoylacetone beträgt 80—90% vom Gewicht des angewandten Acetophenons. In der Weise erhält man unter Verwendung des entsprechenden Ausgangsmaterials die homologen Verbindungen.

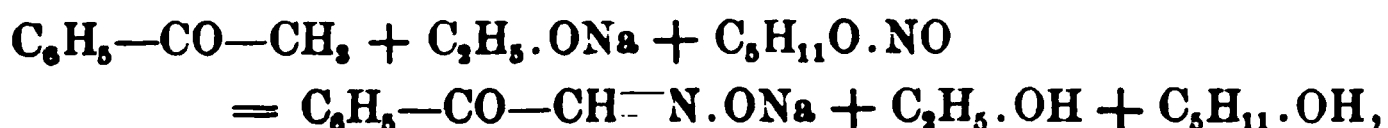
Löst man 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol, kühlt die Lösung mit Eis, dann 48 g Acetophenon und hierauf 58,4 g Oxalester zu und schüttelt täglich durch, so hat sich nach 12 Stunden eine reichliche Menge des Natriumsalzes des Benzoylbrenztraubensäureesters abgesetzt:



ausbeute 18% der Theorie.

Zu der auf anderem Wege damals noch nicht darstellbaren Verbindung Benzoylaldehyds  $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$  kam er, als er Natrium (1 Atom) in 20fachen Menge Alkohol löste, und unter Eiskühlung Acetophenon (1 Mol.) und Ameisensäureester (1 Mol.) zugab. Nach 2—3 Tagen scheidet das Natriumsalz des Benzoylaldehyds ab. Ausbeute sehr gut.

Auf diesem Wege gelang es ihm auch, Nitrosoketone aus Gemischen von Ketonen mit Salpetrigsäureestern darzustellen. Alkoholfreies Natriumäthylat ist auch in diesem Falle nicht erforderlich. Löst man Natrium im 20fachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter Abkühlung Acetophenon und darauf Äthylnitrit, und läßt diese Mischung in gut verschlossenen Gefäßen bei recht niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem Brei von rotbraunen Natriumsalzen des Nitrosoacetophenons erstarrt,



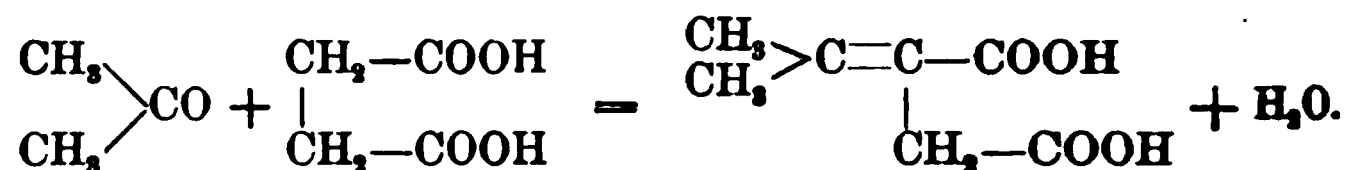
dem durch Säurezugabe das freie Keton abgeschieden wird.

In der Einwirkung von Ketonen auf Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat hat STOBBE<sup>2</sup> eine neue Synthese zur Darstellung ungesättigter Dikarbonsäuren gefunden. Ihre Ausführung gestaltet sich folgendermaßen:

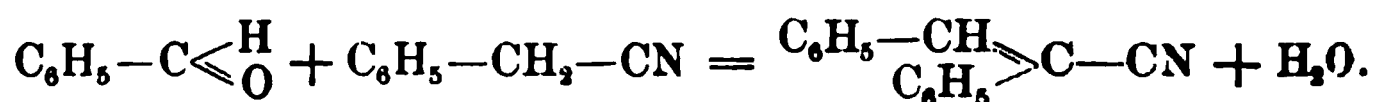
Gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat in der Menge von 2 Atomen Natrium wird mit absolutem Äther überschichtet. Zu dieser im Eis-Kochsalzmischung abgekühlten Flüssigkeit gießt man unter häufigem Umschütteln allmählich ein Gemisch von 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol. Acetophenon. Nachdem die ganze Masse eingetragen ist, läßt man das Reaktionsgemisch noch einige Stunden in der Kälte und darauf 1—2 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich eine hellgelbe oder braune, schlammartige Natriumverbindung, welche den größten Teil der Flüssigkeit erfüllt. Da ein Filtrieren und Auswaschen derselben nicht gut ausführbar ist, wird direkt Wasser hinzugegeben. Die hierdurch entstehenden Flüssig-

<sup>1</sup> B. 20. 2178. — <sup>2</sup> Ann. 282. 283.

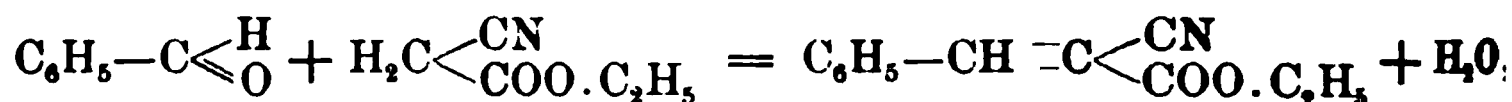
keitsschichten, die obere ätherische, braun oder schwarz gefärbt, und die untere wässerig-alkalische werden im Scheidetrichter getrennt, und die letztere zur Entfernung von unverändert gebliebenem Ester und mehrmals ausgeäthert worden ist, wird sie zur Zerlegung der in ihr Natriumverbindung mit Schwefelsäure in mehreren Portionen fröhlich zersetzt, und zwar derart, daß man eine neue Menge Säure immer neu zusetzt, wenn die durch den vorherigen Zusatz entstandene ölige Schicht durch Äther entfernt ist. Die nach dem Verdunsten des Äthers restierenden Öle krystallisieren bald, und lassen sich so prachtvoll krystallisierend gewinnen. Aceton und Bernsteinsäureester liefern den Teraconsäure-Dimethylitaconsäureester u. s. f.



Auch die Cyanidgruppe läßt sich z. B. in die Kondensationsprodul hinübernehmen. So fügt FROST<sup>1</sup> zu einem Gemisch von 10 g Benzaldehyd und 9,5 g Benzaldehyd ungefähr 5 ccm einer 20prozentigen Natriumalkohollösung. Unter starker Erwärmung erstarrte das Ganze zu Krysalen von Benzalbenzylcyanid, das ist  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril, die nach dem Waschen mit Wasser und kaltem Alkohol aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wurden.



Weiter kondensierte CARRICK<sup>2</sup> Benzaldehyd und Cyanessigsäureester  $\alpha$ -Cyanzimtsäureester,



indem er in alkoholischer Lösung 10 g Benzaldehyd und 10 g Cyanessigsäureester mit 0,2 g Natrium einen Tag bei niedriger Temperatur stehen ließ. Er erreichte mit kleinen Mengen eine Ausbeute von 80% der Theorie, bei Anwendung größerer Quantitäten sich stark verminderte. Wendt<sup>3</sup> aber äquivalente Mengen an, so erhält man den Körper überhaupt nicht.

### Natriumhydroxyd.

Das Natriumhydroxyd kann sowohl als festes Ätznatron wie als Natronlauge Verwendung finden. Bisher überwiegt die Verwendung in letzterer Form bei weitem.

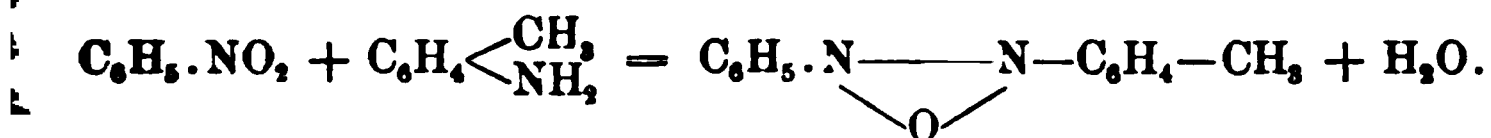
V. MEYER<sup>3</sup> kondensierte z. B. Benzylcyanid mit Jodmethyl, nach dem Natriumäthylat schlechte Ausbeuten gegeben hatte, durch Anwendung festem Ätznatron. Äquivalente Mengen von Benzylcyanid und festem Ätznatron, welches unmittelbar vorher geschmolzen und in einem heißen mit heißem Pistill gepulvert war, wurden mit Jodmethyl versetzt und

<sup>1</sup> Ann. 250. 157. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 45. 500. — <sup>3</sup> B. 17. 1078.

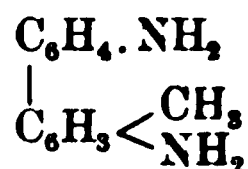
Unter Aufsieden tritt Reaktion ein, welche durch kurze Erwärmung im Wasserbade vollendet wird. Im Reaktionsgemisch findet sich neben orthotoluidinem Benzylcyanid das homologe Methylbenzylcyanid.

Orthotoluidin und Nitrobenzol lassen durch Erhitzen mit Ätznatron zu einem Gemisch von Methylazoxybenzol und Methylazobenzol kondensieren. Das Verfahren rührt von SANDMEYER her, und im großen verfährt man dazu folgender Art:

In einem Kessel mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 40 kg Orthotoluidin<sup>1</sup> mit 40 kg pulverisiertem Ätznatron auf 180° erhitzt, worauf man unter Rühren 40 kg Nitrobenzol zerfließen läßt. 1/2 Stunde nach letztem Zusatz von Nitrobenzol ist die Reaktion beendet, was sich zu erkennen giebt, daß nur noch Toluidin und Wasser in den Kühler destillieren, das Nitrobenzol also völlig verbraucht ist. Man läßt erst, das Rührwerk aber noch bis zum Dickwerden der Masse gehen. Das Reaktionsprodukt, eine braune Paste, besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von o-Methylazobenzol und o-Methylazoxybenzol, fein verteiltem Ätznatron und etwas überschüssigem Toluidin.



Die beiden erstgenannten Körper gehen durch Reduktion der rohen Masse mit Zinkstaub und Natronlauge beide in Methylhydrazobenzol  $-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  über, das durch Umlagerung mit Säuren in o-phenyltolyl also Methylbenzidin



a)

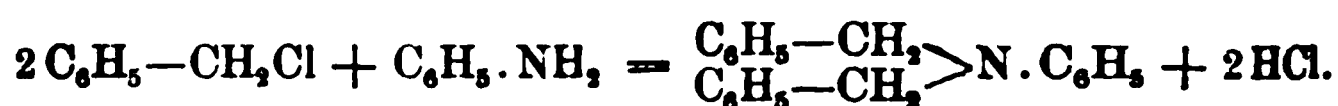
JACOBSON<sup>2</sup> teilt mit, daß er auf Grund dieser Vorschrift zweckmäßig verfahren habe im Laboratorium folgender Art zu arbeiten, wobei der Azo-Nitrobenzol aus dem rohen Reaktionsprodukt durch überhitzten Wasserdampf abdestilliert wird.

In ein ca. 100 ccm fassendes, weithalsiges Rundkölbchen giebt man sehr fein verriebenes Ätznatron und 20 g Orthotoluidin; durch den dreifach durchbohrten Korkstopfen gehen ein bis fast auf den Boden des Gefäßes reichendes Thermometer, sowie ein Tropftrichter und ein Kühlrohr; das ist am oberen Ende mit einer kleinen Erweiterung versehen, welche ermöglicht, den ganzen Apparat an der Klammer eines Stativs lose aufzuhängen. Man erhitzt nun über einem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden Orthotoluidins und läßt alsdann unter häufigem Umschütteln im Laufe von 2 Stunden 20 g Nitrobenzol in kleinen Portionen zufließen, wobei man die Temperatur zwischen 180° und 185° hält. Nach dem Zusatz der letzten Portion erhält man diese Temperatur noch etwa eine Viertelstunde, ebenfalls unter häufigem Umschütteln. Darauf gießt man das heiße, beim Erkalten bald zähflüssig werdende Reaktionsgemisch in einen etwas größeren

<sup>1</sup> D. R-P. 52839. — <sup>2</sup> B. 28. 2544.

Rundkolben, spült mit möglichst wenig heißem Wasser nach und mit überhitztem Wasserdampf, wobei man den Rundkolben in ein bis  $140^{\circ}$  erhitztes Ölbad bringt; der entstandene Azokörper geht in der Wasserdampfdestillation, die 6—8 Stunden dauert, als rotes Öl, man reinigt ihn, nachdem man ihn durch Digerieren mit verdünnter Säure von Toluidin befreit hat, durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Jede Portion mit den oben angegebenen Mengen liefert etwa 18 g Rohprodukt, davon geht der Azokörper (70—75%) bei der ersten Vakuumfraktion zwischen  $178^{\circ}$  und  $185^{\circ}$  unter 20 mm Druck über. Wir finden eine ähnliche Kondensation von Diazokörpern mittels Natronlauge geführt.

MATZUDAIRA stellte sich das Dibenzylanilin in folgender Weise dar: nahm 150 Teile Benzylchlorid und 54 Teile Anilin und mischte dies mit 30 Teilen Natronhydrat.

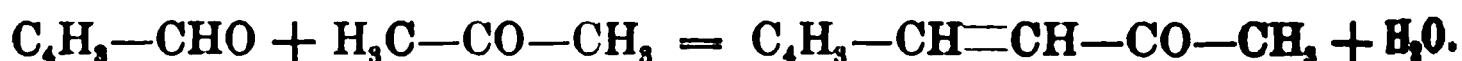


Die Mischung wurde aufs Dampfbad gesetzt, und unter zeitweiligem Schütteln ungefähr 3 Wochen lang erwärmt. Hin und wieder nimmt man eine Probe heraus und prüft mit überschüssiger Salzsäure und Natronlauge, bis die grüne Färbung von Nitrosodibenzylamin, welches mit Äther abgezogen werden kann, ganz verschwindet.

Nun läßt man die Mischung erkalten und presst den so erhaltenen Kuchen ab. Er wird hierauf mit Wasserdampf behandelt, um noch zurückgebliebenes Benzylchlorid auszutreiben, und endlich zwei- oder dreimal in warmem Wasser gewaschen. Die braune Masse wird dann in heißem Alkohol gelöst und das Dibenzylanilin daraus durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisieren ganz rein erhalten.

Wir kommen nunmehr zur kondensierenden Wirkung der Natronlauge.

Die kondensierende Wirkung selbst stark verdünnter Natronlauge wurde zuerst von SCHMIDT<sup>1</sup> beobachtet, von CLAISEN<sup>2</sup> genau untersucht. Die Reaktion verläuft glatt unter Wasseraustritt; so liefern Furfurol, Aceton und verdünnte Natronlauge Monofurfurylidenaceton.



Nach GEIGY und KÖNIGS<sup>3</sup> kann man theoretische Ausbeuten erhalten, wenn man die Stärke der Lauge passend wählt. Auch kann es angehen, das Reaktionsgemisch zum Sieden zu erhitzen.

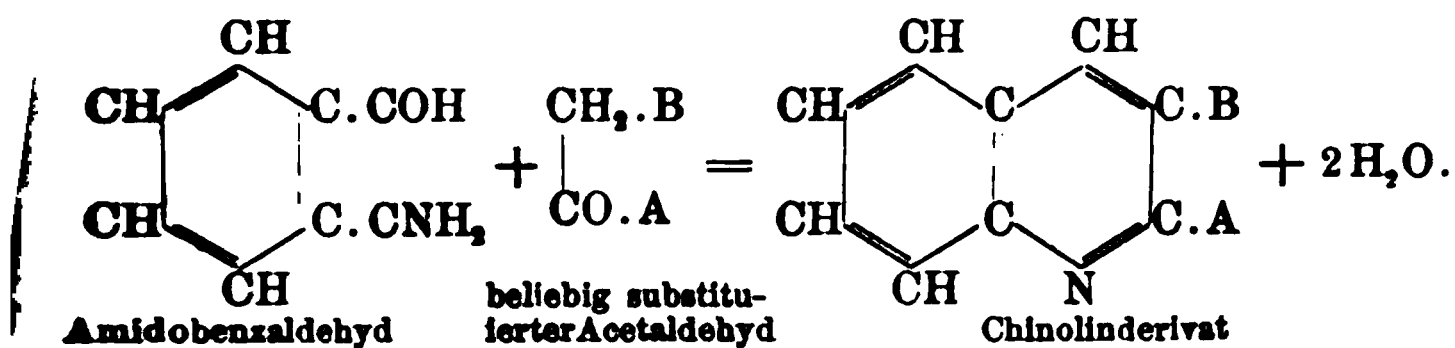
Von ganz besonderem Interesse ist die FRIEDLÄNDSche<sup>4</sup> Chinolinreaktion auf diesem Wege, zumal sie nach den verschiedensten Richtungen variiert werden kann.

Sie beruht darauf, daß eine wässrige verdünnte Lösung von Ortho-benzaldehyd mit Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt, Chinolin liefert. Das gebildete Chinolin wird sodann durch Übersättigen

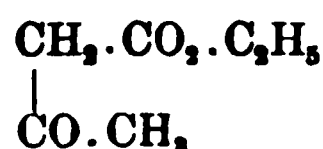
<sup>1</sup> B. 14. 1459. — <sup>2</sup> B. 14. 2468. — <sup>3</sup> B. 18. 2406.

<sup>4</sup> B. 15. 2574.

freigemacht. Sie ist also von fast allgemeiner Anwendbarkeit, um zu **indankern** substituierten Chinolinderivaten<sup>1</sup> zu kommen:



Als solchen substituierten Aldehyd kann man z. B. den Acetessigester nehmen, was man leicht sieht, wenn man ihn

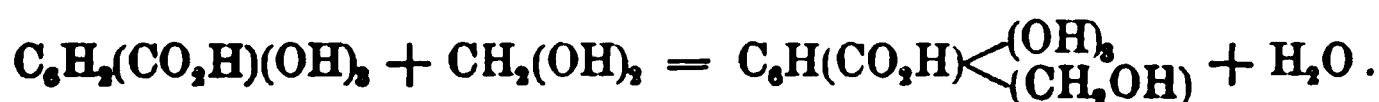


nimmt, und versetzt man in der That eine wässrige Lösung von Orthobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester, so scheiden schon nach kurzer Zeit Krystalle von  $\alpha$ -Methylchinolin- $\beta$ -karbonsäureester aus.

Bis MANASSE<sup>2</sup> die folgende Synthese aromatischer Oxyalkohole auffand, man zu ihrer Gewinnung auf die Reduktion der entsprechenden Oxyde angewiesen, ein nicht gerade bequemes Verfahren. Seine Synthese ist in der Kondensation zwischen Formaldehyd und Phenolen.

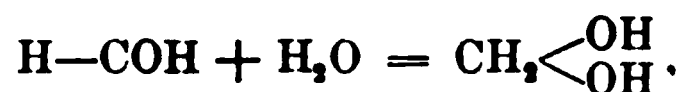
Die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole war schon früher mehr Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es war keine allzu neue Beobachtung, daß beide Komponenten in Verhältnisse 1:1 eintreten.

Schon v. BAEYER hat gezeigt, daß die Reaktion zwischen Formaldehyd und Gallussäure unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure folgendermaßen verläuft:



Der entstehende Alkohol spaltet jedoch Wasser ab und geht in ein Anhydrid über. In anderen Fällen wurden Harze erhalten, deren Bildung bei der Empfindlichkeit der aromatischen Oxyalkohole gegen Mineralsäuren erschwerend schien.<sup>3</sup>

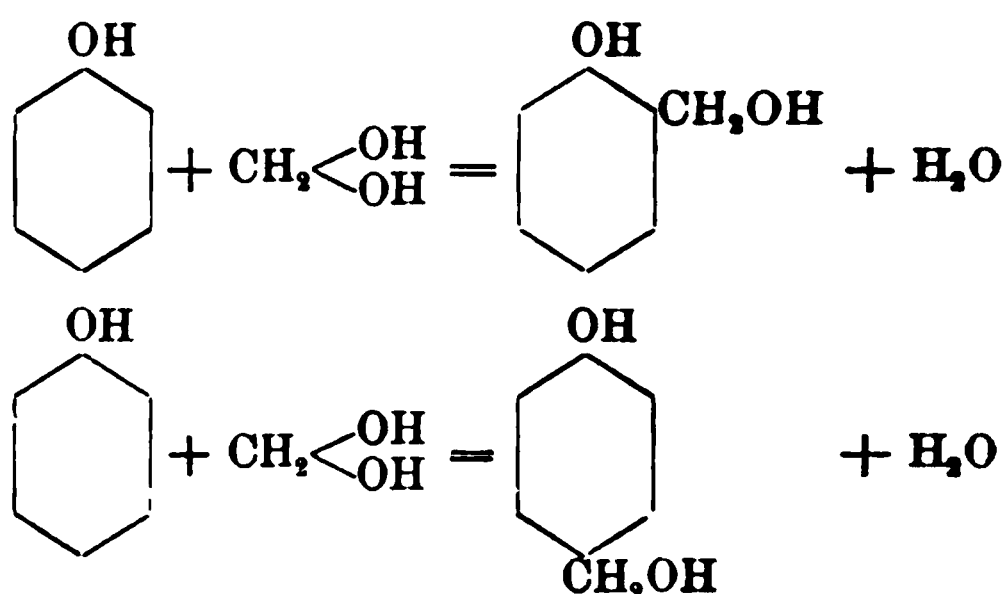
Wahrscheinlich reagiert der Formaldehyd in alkalischer Lösung, wie dies von TOLLENS angenommen wurde, als Methylenglykol



Es erfolgt der Austausch je eines Wasserstoffatoms unter Wasserabspaltung an besonders reaktionsfähigen Stellen des Phenolmoleküls, also an der ortho- und Parastelle.

<sup>1</sup> B. 16. 1833. — <sup>2</sup> B. 27. 2410. — <sup>3</sup> Ann. 263. 283.

Der Prozess verläuft demnach dieser Auffassung zufolge zwischen Formaldehyd und dem Phenol folgendermaßen:



Man verfährt für diese Synthese in der Weise, daß man das in etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Natronlauge löst, 1 Mol. der *kin* (etwa 40%) Formaldehydlösung hinzufügt und stehen läßt, bis der nach Formaldehyd verschwunden ist. Alsdann neutralisiert man mit Säure und entzieht der Flüssigkeit durch Schütteln mit Äther das *o* der Oxyalkohole und des unangegriffenen Phenols; letzteres läßt sich Wasserdampf oder geeignete Lösungsmittel entfernen. Die Oxyalkohole kann man mittels Benzol voneinander trennen, welches in der Kälte *o* weise die Orthoverbindung aufnimmt. In manchen Fällen, wie beim *p* und beim *o*-Oxychinolin, genügt es, nach Beendigung der Reaktion in der Kälte zu neutralisieren, da hier das Produkt sich in fester Form scheidet.

EINHORN und GEHRENBECK<sup>1</sup> lösten 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd in Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol, gaben 15 ccm Wasser zu und kochten ab, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach nunmehriger Zugabe von Aceton ließen sie 2 prozentige Natronlauge so lange zutropfen, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Auf die Art kamen die erwarteten Produkte.

EINHORN und DIEHL<sup>2</sup> ließen zu einer Mischung von 10 Teilen *p*-Nitrobenzaldehyd mit 6 Teilen Aceton tropfenweise 10 prozentige Natronlauge zugeben. Die alkalische Reaktion verschwindet hierbei anfangs regelmäßig mit dem wärmen. Da es vorteilhaft ist die Einwirkung etwas zu mildern, taucht das Gefäß in kaltes Wasser und fährt dann mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen bleibt. 12 Stunden giefst man das Reaktionsgemisch in Wasser, wonach die Masse in der Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt setzt sich aus zwei Körpern zusammen, deren Trennung durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol gelingt. Es bilden sich

Cinnamenylvinylmethylketon:

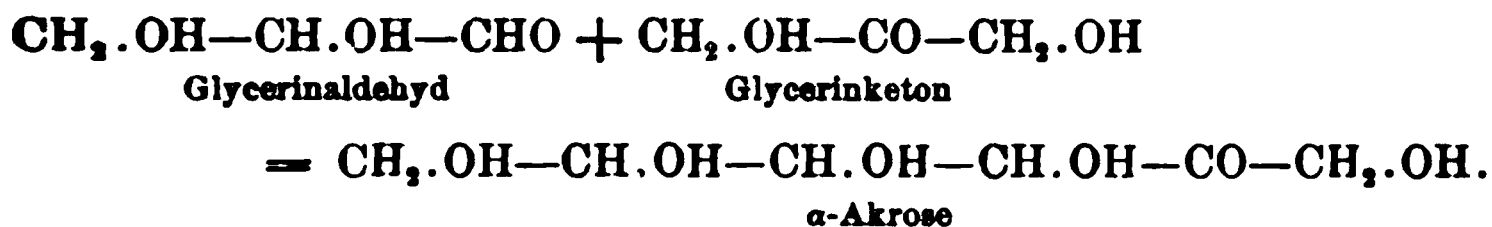


und Dicinnamenylvinylketon:

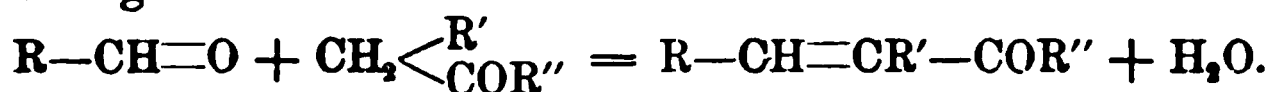


<sup>1</sup> Ann. 253. 353. — <sup>2</sup> B. 18. 2320.

Als FISCHER<sup>1</sup> durch Oxydation von Glycerin mit Brom und Soda eine Substanz erhalten hatte, welche Glycerinaldehyd und wohl auch das isomere Aceton (Glycerinketon) enthält, synthetisierte<sup>2</sup> er diese zu einem Zucker, indem er sie in einer Flüssigkeit, deren Gehalt an freiem Alkali auf 1% betrug, bei 0° 4—5 Tage stehen liefs.



In den folgenden Angaben finden wir weitere genaue Angaben über die Art der verwendeten Natronlauge, ein Punkt, auf dessen Wichtigkeit im Jahre 1896 CORNELSON und KOSTANECKI<sup>3</sup> wiederum ausführlich hinwiesen. Aldehyde reagieren danach auf Ketone bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen nach der allgemeinen Gleichung:

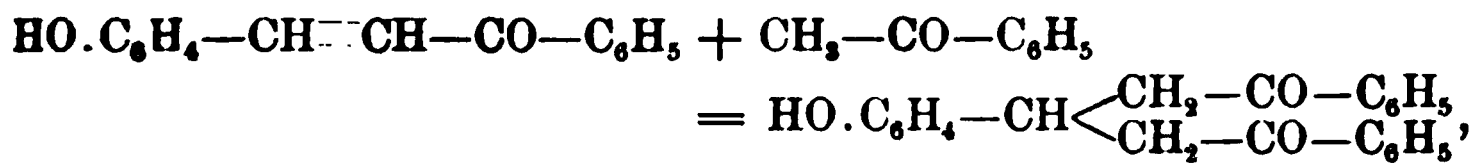


Man betont die Leichtigkeit, mit welcher diese Art der Kondensation abläuft. Die Reaktion braucht nicht durch Wärmezufuhr unterstützt zu werden, und es genügen schon sehr kleine Mengen von Natronlauge, um sehr gute Ausbeuten an ungesättigten Ketonen zu erhalten.

Die Resultate, die sie bei der Paarung des Salicylaldehyds mit Aceton erhalten haben, liefsen es aber als erwünscht erscheinen, das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ketone wieder aufzunehmen, indem sie in Gegenwart von konzentriertem Alkali ein ganz anderes Produkt als das früher dargestellte 2-Oxybenzalacetophenon erhielten.

Bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Aceton oder mit Acetophenon zu den entsprechenden ungesättigten Ketonen mufs die Natronlauge bedeutend konzentrierter als allgemein üblich genommen werden. Dabei beobachteten sie stets neben dem 2-Oxybenzalacetophenon das Auftreten noch eines anderen Körpers beobachtet, dessen Menge um so gröfser wurde je mehr Alkali zu der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten hinzusetzte. Der Körper mufste durch Kondensation des Salicylaldehyds mit Acetophenon entstanden sein, das bewies seine glatte Spaltung beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge in Salicylaldehyd und Acetophenon. Von dem 2-Oxybenzalacetophenon war er aber völlig verschieden.

Seine Untersuchung erwies, dafs 2 Mol. Acetophenon in Wirksamkeit mit 1 Mol. Salicylaldehyd waren. Den Beweis hierfür erbrachten sie dadurch, dafs sie das aus 2 Mol. je einem Molekül der Ausgangsmaterialien entstandene 2-Oxybenzalacetophenon mit 1 Mol. weiteren Acetophenons in alkoholischer Lösung in Gegenwart starker Natronlauge stehen liefsen, worauf es in jenen Körper überging,



also 2-Oxybenzaldiacetophenon ist.

<sup>1</sup> B. 23. R. 13. — <sup>2</sup> B. 20. 3386. — <sup>3</sup> B. 29. 240.

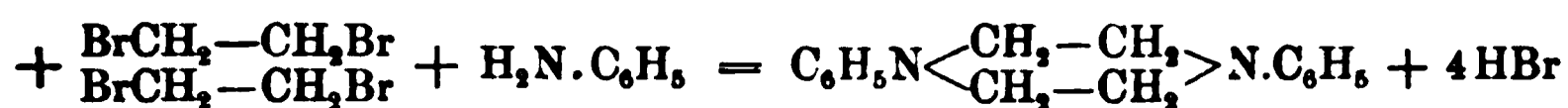




gefügt werden. Nach kurzer Zeit gerät die Flüssigkeit von selbst in Sieden, und die Reaktion ist bald beendet. Man kann dann aus gelbbraunen Flüssigkeit den Farbstoff mit Kochsalz ausfällen.

### Natriumkarbonat.

Gewinnung von Basen nach Art des Diäthylendiphenyldiamins, schon HOFMANN 1859 dargestellt hat, deren Bildungsgleichung



Wie zum Jahre 1889 hinsichtlich der Ausbeute eine wenig erfreuliche. Als BISCHOFF<sup>1</sup> fand, verläuft aber die Bildung ganz glatt, wenn man der Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken läßt. Bromwasserstoff, welchen schon HOFMANN durch einen Überschuss zu binden suchte (wodurch die Entstehung der sekundären Basen wurde), durch die berechnete Menge geglühten Natriumkarbonats oder Natriumacetat bindet. Die Reaktion verläuft ohne Bildung von Wasser in verhältnismäßig kurzer Zeit, wenn nur dafür gesorgt wird, daß sich von Salz, Base und Bromid gehörig durch Rühren bewegt wird. Am Anfang das Bromid in einem Kühlrohr kondensieren kann. Temperaturen schwanken je nach der Natur der Base zwischen 120 und 160° und also durch Anwendung eines Ölbades leicht zu erreichen. Durch Waschen mit Wasser werden die Kondensationsprodukte aschenfrei, durch Filtrieren aus einem geeigneten Lösungsmittel chemisch rein erhalten. Diäthylendiphenyldiamin wurde so in einer Ausbeute von 80% der Theorie gewonnen.

PESONJANZ<sup>2</sup> erwärmte zur Gewinnung von Propylen-di- $\alpha$ -naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha)$  14,3 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 10,1 g Propylenbromid (1 Mol.) und 5,3 g entwässertes Natriumacetat (1 Mol.) in einem Kölbchen am Rückflußkühler. Sobald die Temperatur des Ölbades auf 165° gestiegen war, trat eine heftige Reaktion ein und nach 1½ stündigem Erhitzen war die Einwirkung beendet, wobei das Produkt halbfest wurde. Die resultierende Masse wurde auch hier abgeseiht und sodann aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert.

Wir haben also Beispiele für die Verwendung von Soda (siehe oben) als Mittel zur Bindung von Halogenwasserstoffsäure, deren Bildung während des Reaktionsprozesses bedingt.

### Natriummethylat.

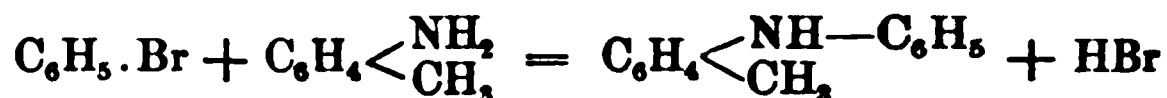
Natriummethylat ist von CLAISEN<sup>3</sup> schon in seiner ersten Arbeit über die katalysierende Wirkung des Natriumäthylats in Betracht gezogen worden. Er vermischte er 12 g Acetophenon mit 10,5 g Benzaldehyd und ließ nach Zufügen von 3 ccm 20 prozentiger Natriummethylatlösung

2. 1778. — <sup>2</sup> B. 25. 3278. — <sup>3</sup> B. 20. 657.

einige Tage bei Winterkälte stehen. Die Mischung war darauf zu schönkrystallisiertem, bei  $57^{\circ}$  schmelzendem Benzalacetophenon  $\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_5$  erstarrt, dessen Menge 17 g, also ca. 90% der theoretischen Ausbeute betrug.

### Natronkalk.

Von MERZ und PASCHKOWEWSKI<sup>1</sup> ist im Anschluss an theoretischen Betrachtungen bewiesen worden, daß Natronkalk zur Gewinnung von ärylen aromatischen Aminen verwendet werden kann. Sie erhitzten z. B. Benzol und Paratoluidin mit ihm längere Zeit auf  $350^{\circ}$  und höher und



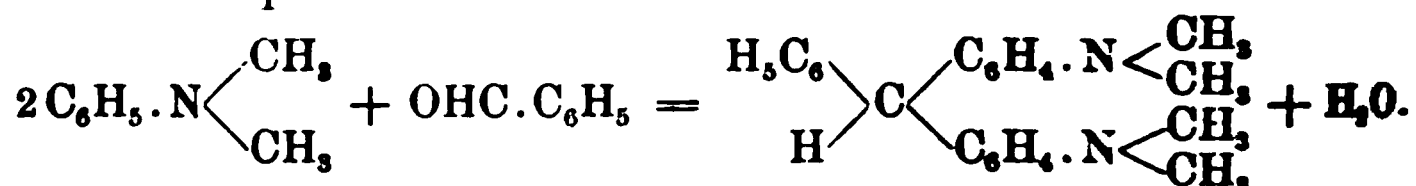
zum Phenyl-p-tolylamin. Zumal auch noch die Ausbeuten<sup>2</sup> sehr gering sind, wird der Natronkalk für Kondensationen in dieser Form der Anwendung wohl keine Verwertung finden.

### Oxalsäure.

Die Oxalsäure scheint von besonderer Brauchbarkeit für innere Kondensationen zu sein, hat aber erst in neuerer Zeit hierfür Verwertung gefunden.

Im entwässerten Zustande haben sie für Kondensationszwecke GIRARD und DE LAIRE<sup>3</sup> verwendet, indem sie mit ihrer Hilfe zum Diaminblau aus Diphenylamin kamen. Bei dieser Reaktion speziell tritt allerdings zugleich Zerfall der Säure ein.

Die trockene Oxalsäure diente auch ANSCHÜTZ<sup>4</sup> zur Gewinnung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem er eine Lösung von 5 g Benzol in 11,5 g Dimethylanilin, der 7,5 g entwässerte gepulverte Oxalsäure zugesetzt wurden, 2 Stunden auf  $110^{\circ}$  unter beständigem Rühren erhitzte. Die Ausbeute ist fast quantitativ.



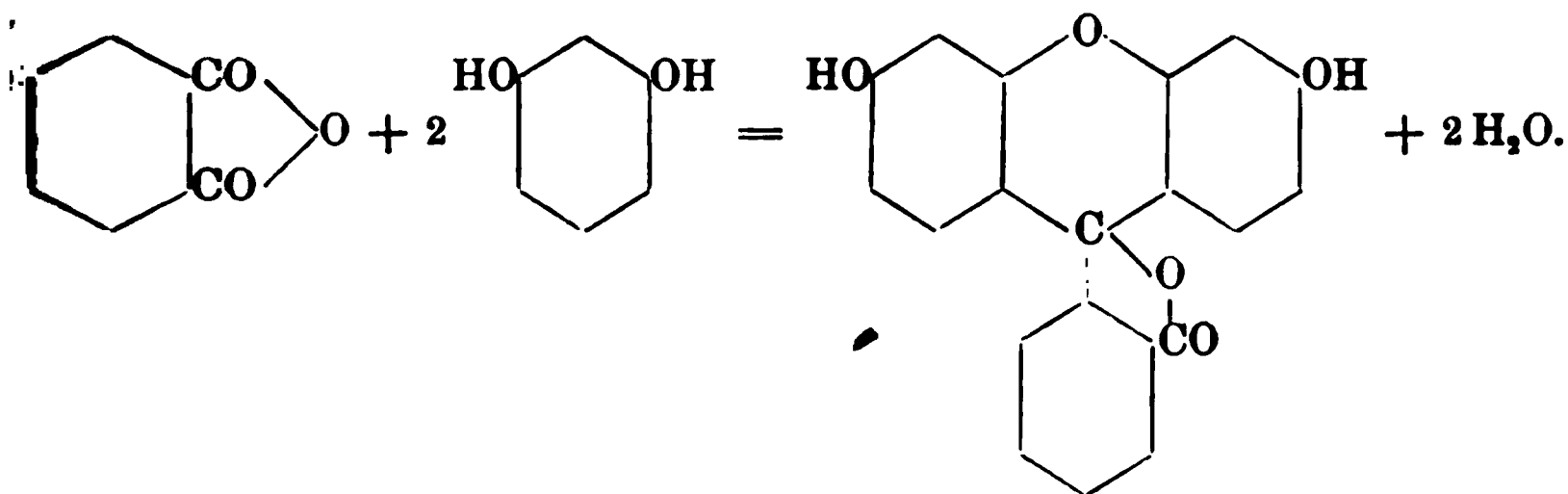
FISCHER<sup>5</sup> hat dann mitgeteilt, daß es eine den Technikern als Verdeckung des Malachitgrüns, dem Oxydationsprodukt des Tetramethyldiamidotriphenylmethans, bekannte Thatsache ist, daß so elegant die Kondensation des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittels Chlorzink (siehe bei 1) verläuft, der Prozeß mit Diäthylanilin bei Anwendung dieses Mittels weitem nicht so glatt ist; ja, es ist sogar schwierig, das Tetraäthylidiamidotriphenylmethan, wenn bei seiner Gewinnung Chlorzink zur Verdeckung kommt, überhaupt krystallisiert zu erhalten. Zur Herstellung der Malachitgrünleukobase hatte man daher ebenfalls seit langem andere Kondensationsmittel verwendet, und die von ANSCHÜTZ zuerst im Laboratorium benutzte Oxalsäure war für diesen Zweck schon jahrelang vor dieser Mitteilung im Betrieb, der ja manches geheim hält, eingeführt.

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 48. 454. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 51. 328. — <sup>3</sup> J. B. 1867. 94

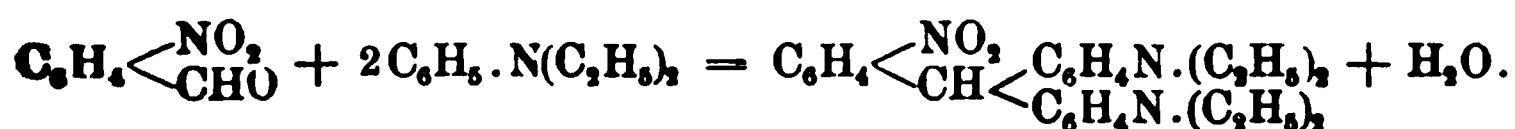
<sup>4</sup> B. 17. 1078. — <sup>5</sup> B. 17. 1893.

Substitutionen im Benzolkern sind der Kondensation mit diesem Agens hinderlich. So liefert mehrstündiges Erwärmen eines Gemenges von *o*-Nitrobenzaldehyd mit 3–4 Teilen Diäthylanilin nebst  $1\frac{1}{2}$  Teilen Äure auf dem Wasserbade reichliche Ausbeute an *o*-Nitrophenyltetraäthylamidodiphenylmethan.

5 g Resorcin,<sup>1</sup> 5 g Phtalsäureanhydrid und 3,5 g Oxalsäure gaben nach kurzem Erhitzen 2,3 g Fluorescein.



KAESWURM<sup>2</sup> kondensierte auf dieselbe Art Parachlorbenzaldehyd mit Diäthylanilin, und ebenso Paranitrobenzaldehyd.



Bei letzterem verlief die Reaktion besonders glatt und wird fast die theoretische Ausbeute an dem zu erwartenden Tetraäthylamidodiphenyl-*o*-nitrophenylmethan erhalten.

E. FISCHER und ACH<sup>3</sup> äußern sich hinsichtlich dieser Kondensationsart bei der Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure folgender Art:



Nachdem schon LIEBIG und WÖHLER den vergeblichen Versuch unternommen hatten, die Harnsäure aus Uramil und Cyansäure aufzubauen, gelang LIEBIG und BAEYER durch Anwendung von cyansaurem Kalium die Gewinnung eines Molekül Wasser reichere Pseudoharnsäure zu bereiten. Diese in Harnsäure umzuwandeln ist ein so nahe liegender Gedanke, daß gewiß kein Chemiker sich experimentell damit beschäftigt haben wird. Wenn Erfolg fehlte, so lag es an dem Umstande, daß die gewöhnlichen Mittel zur Wasserentziehung hier versagen. Wenn auch im Laufe der Jahre Harnsäure auf anderem Wege synthetisch dargestellt worden ist, verfolgten sie doch nicht das altgesteckte Ziel und fanden dann das für diesen Zweck geeignete wasserentziehende Mittel in der schmelzenden Oxalsäure.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Pseudoharnsäure ist es nötig, einen großen Überschufs von Oxalsäure anzuwenden. Man verfährt daher zur Gewinnung von Harnsäure folgendermaßen.

In einem Kolben aus gut gekühltem Glas werden 300 g käufliche Oxalsäure am besten im Ölbad zum Schmelzen erhitzt und nun 3 g fein verpulverte Pseudoharnsäure auf einmal in die Schmelze eingetragen. Man er-

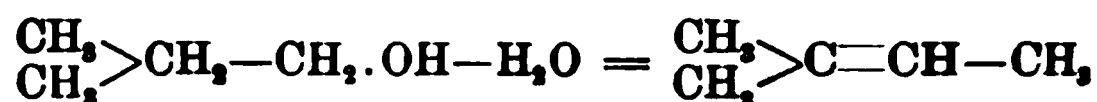
<sup>1</sup> B. 17. 1079. — <sup>2</sup> B. 19. 744. — <sup>3</sup> B. 28. 2473.

hitzt dann möglichst rasch über freiem Feuer. Wenn das in der befindliche Thermometer 145° zeigt, ist eine klare Lösung entstanden. Wenn die Temperatur der Reaktionsmasse auf 185° gestiegen, so wird die Oxalsäure, die vom Eintragen der Pseudoharnsäure an gerechnet ungefähr 10% beansprucht, unterbrochen.

Der größte Teil der Oxalsäure hat sich während des Erhitzens verbraucht. Zur Entfernung des Restes kocht man den wenig gefärbten Kolbeninhalt mit Alkohol aus, filtriert an der Pumpe und wäscht mit Äther nach. Man erhält so die Harnsäure nur schwach rötlich gefärbt und nahezu rein. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie.

Auch in der Technik hat die Oxalsäure für innere Kondensation Anwendung gefunden.

Die Darstellung von Amylen aus Amylenhydrat (tertiärem Amylalkohol) durch Wasserentziehung



ist immer mit Schwefelsäure<sup>1</sup> versucht worden. Ob man aber verdünnte oder konzentrierte Schwefelsäure anwendet, man erhält außer dem Amylen gleichzeitig nebenbei Kondensationsprodukte von ihm, was ja auch kein Ausnahmefall ist, und das gleiche zeigt sich bei Verwendung von Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid. Dagegen liefern organische Säuren wie Oxalsäure reines Amylen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich nach KAHLBAUM<sup>2</sup> folgender Art:

In ein Destilliergefäß mit guter Kühlvorrichtung bringt man krystallisierte Oxalsäure. Nachdem dieselbe im Dampfbade auf 60° erwärmt ist, läßt man durch einen Hahn in regelmäßigem Strahl tertiären Amylalkohol hinzufließen. Dieser spaltet sich sofort in Wasser und Amylen, welche in dem Maße, wie der Alkohol nachfließt, überdestilliert und der größte Teil des Wassers mitführt. Obwohl der Prozeß sich unbegrenzt fortsetzen läßt, ist es zweckmäßig, die Oxalsäure zu erneuern, wenn 25—30 kg tertiärer Amylalkohol gespalten sind.

### Perchlorameisensäureester.

Über die kondensierende Wirkung des Perchlorameisensäureesters  $\text{ClC}-\text{COO}-\text{CCl}_3$  hat HENTSCHEL<sup>3</sup> ausführliches mitgeteilt. Man stellt selbst nach ihm so dar: In flüssiges Phosgen, welches sich in einem Gefäß befindet, der mit einem mit einer Kältemischung versehenen Rückflußkühler verbunden ist, wird Alkohol eingetragen. Jeder Tropfen desselben ist unter zischendem Geräusch, während Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufließende Alkohol keine Einwirkung mehr hervorbringt, wird der entstandene Ester in Wasser gegossen, gut gewaschen und über Calcium getrocknet. Der so gewonnene Chlorameisensäuremethylester siedet zwischen 69—71°. Chloriert man dieses Produkt im Sonnenlicht,<sup>4</sup> so

<sup>1</sup> Ann. Ch. Ph. 189. 46. — <sup>2</sup> D. R.-P. 66866. — <sup>3</sup> B. 18. 1177.

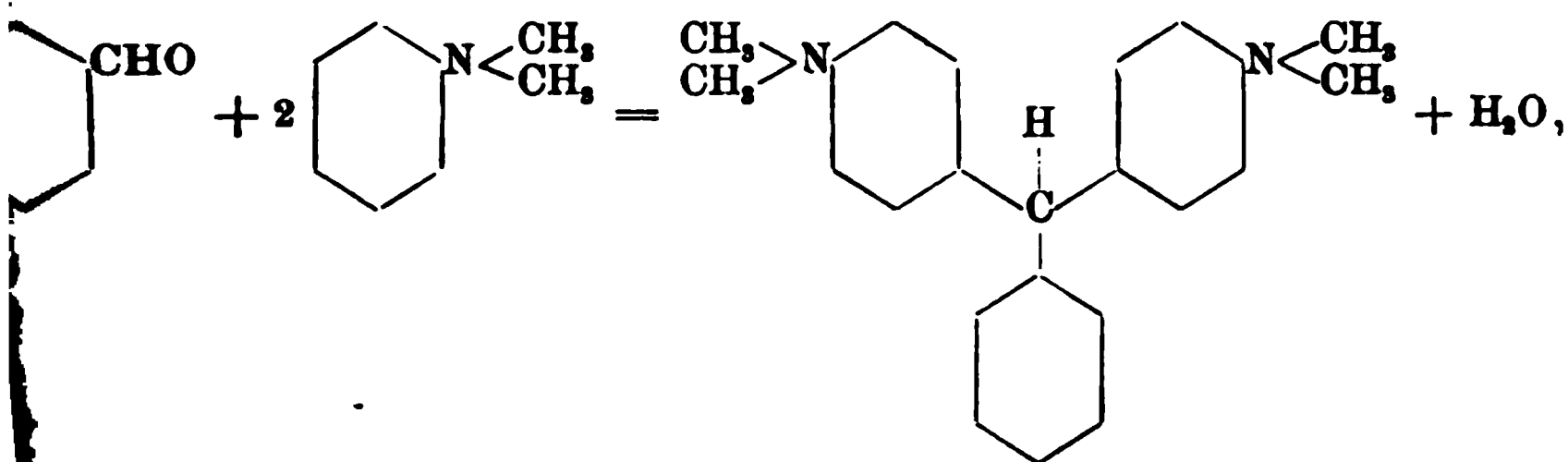
<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 36. 100.

den Perchlorameisensäuremethylester. Seine kondensierende Kraft ist groß. So erstarren Dimethylanilin und Benzaldehyd mit der Verweilung nur wenige Augenblicke auf dem Wasserbade verweilend, zur Leukobase des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan).

Auch im großen<sup>1</sup> dient der gechlorte Ester zu ähnlichen Kondensationen, wird dort die gleichzeitige Zugabe von Aluminiumchlorid empfohlen.

### Phosphoroxychlorid.

Von der Estergewinnung her ist uns das Phosphoroxychlorid als das Mittel zur Darstellung von Phenoläthern bekannt. Seine kondensierende Wirkung äußert es aber auch nach den verschiedensten anderen Richtungen. So erhält NENCKI<sup>2</sup> die Leukobase des Malachitgrüns,



Man vermischt 40 g Benzaldehyd und 100 g Dimethylanilin mit 40 g 93 prozentigen Alkohol in einem Kolben von 2 Liter Inhalt, der mit einem Rückflüßkühler verbunden ist, erwärmt. Durch eine zweite Durchbohrung des Kolbens führt ein Scheidetrichter, aus dem langsam 65 g Phosphoroxychlorid in die erwärmte Lösung fließen. Nach Beendigung seiner Zugabe erwärmt man noch eine halbe Stunde, worauf die so erhaltene Flüssigkeit in warmem Wasser gelöst und filtriert wird. Nach Zusatz der nötigen Menge Alkali erhält man das Leukomalachitgrün als bald krystallinisch werdendes Öl in fast theoretischer Menge aus.

Phosphoroxychlorid kann jedoch nicht nur zur Herstellung gerade dieser Leukobase, sondern ganz allgemein zur Gewinnung von dialkylierten Amidophenyl-, phenylnaphtylketonen dienen, aber der Verlauf dieser Reaktionen ist komplizierter. So werden zur Darstellung von Dimethylamidobenzophenon<sup>3</sup>  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—CO—C}_6\text{H}_5$  20 kg Benzanilid mit 40 kg Dimethylanilin vermischt und nach Zugabe von 20 kg Phosphoroxychlorid unter stetem Umrühren langsam auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch rasches Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen bzw. gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, daß das Thermometer in der Zeit, wo die Reaktion in der Masse vor sich geht, nicht über 120° hinauskommt. Beginnt die Selbsterwärmung nachzusetzen, so wird das Wasserbad zum Kochen erhitzt, und 1—2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Masse hat nach dieser Zeit Sirupkonsistenz, besitzt gelbbraune Farbe und schwachen Metallglanz. Die Zersetzung des

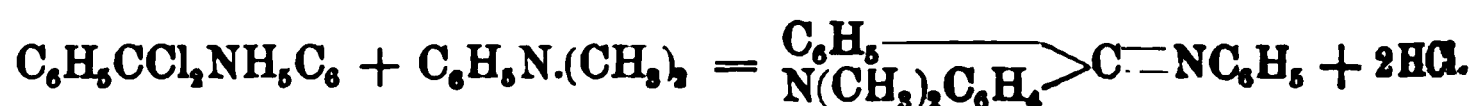
<sup>1</sup> D. R.-P. 29960. — <sup>2</sup> B. 19. 744. — <sup>3</sup> D. R.-P. 41751.

gebildeten Kondensationsprodukts erfolgt durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1. Der Kesselinhalt wird in 100 Liter Wasser und 5 kg Salzsäure bei ca. 50° unter fleißigem Umrühren eingetragen. Hierbei vermischt sich die Schmelze mit der Flüssigkeit zu einer tief orange gefärbten Brühe, aus der sich nach kurzer Zeit unter beträchtlicher Selbsterwärmung ein krystallinischer Niederschlag abscheidet. Nun wird mit 500 Liter Wasser verdünnt, und durch vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge, bis nach Dimethylanilin auftritt, die Fällung des gebildeten Dimethylamidobenzophenons vervollständigt, welches sodann abfiltriert wird.

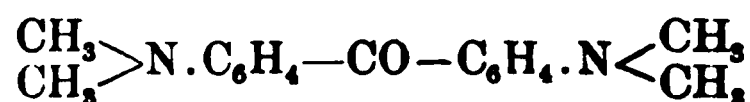
2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier mit direktem Dampf behandelt, wobei zunächst alles unverbrauchte Dimethylanilin entfernt wird, und das Kondensationsprodukt als freie Base in körnigem Zustande zurückbleibt. Letztere wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandeln mit Salzsäure in Anilin und Dimethylamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zweck wird bei ungefähr 50—70° in 100 Liter Wasser und 10 kg Salzsäure unter Umrühren eingetragen. Zunächst entsteht eine tiefgelbrote Lösung, die sich wieder entfärbt, milchig trübe wird, und nach kurzer Zeit das gebildete Dimethylamidobenzophenon krystallinisch absetzt. Durch Verdünnen mit Wasser und vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge, so daß das entstandene Anilin noch in Lösung bleibt, wird die Fällung vervollständigt.

Nach FRIEDLÄNDER<sup>1</sup> ist der Verlauf der Reaktion der, daß sich bei der Kondensation des intermediär entstehenden Benzanilidchlorids mit tertiären Base Imidoderivate monosubstituierter Benzophenone bilden:

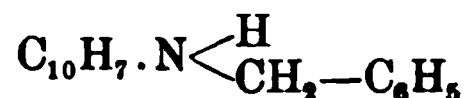


Erhitzt man weiter z. B. 20 kg  $\alpha$ -Naphthanilid,<sup>2</sup> 40 kg Dimethylanilin und 16 kg Phosphoroxychlorid ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade, und verfährt mit der Schmelze wie so eben mitgeteilt wurde, so erhält man schließlich Dimethylamidophenyl- $\alpha$ -Naphthylketon.

Phosphoroxychlorid kondensiert auch Ketone mit Aminen.<sup>3</sup> Von man z. B. eine innige Mischung von 11 kg Tetramethyldiamidobenzophenon



und 10 kg Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin



unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,5 kg Phosphoroxychlorid, so beginnt nach einiger Zeit die Masse Bronceglanz anzunehmen und zeigt Neigung fest zu werden. Man erwärmt nun allmählich auf 100° und hält kurze Zeit auf dieser Temperatur. Die erkaltete Schmelze

<sup>1</sup> *Farbenfabrikation* 1. 47. — <sup>2</sup> *D. R.-P.* 42853. — <sup>3</sup> *D. R.-P.* 69863.

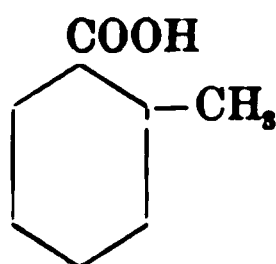


rt und mit 300 kg warmer 10prozentiger Salzsäure digeriert. Die salzsaure Lösung wird in 2400 Liter Wasser gegossen, wobei sich saure Salz des entstandenen Farbstoffes abscheidet.

Manchmal mag sich auch der Zusatz von Chlorzink zum Phosphoroxychlorid erweisen. Werden 10 kg wasserfreie Gallussäure<sup>1</sup> mit 40 kg Dimethylanilin gemischt und hierzu 40 kg Phosphoroxychlorid in dem mit Rührer versehen emaillierten Kessel gesetzt, so färbt sich die Mischung langsam selbständiger Erwärmung gelblich, allmählich geht die Färbung ins Rote über, und plötzlich tritt heftiges Schäumen ein. Ist die erste heftige Schäumung vorüber, so werden 40 kg Chlorzink langsam zugegeben und wird gerührt, bis das Aufschäumen der Schmelze aufgehört hat. Hierauf vorsichtig Wasser zugegeben, und die auf 200 Liter verdünnte Schmelze in 1000 Liter Wasser gegossen, wodurch sich der entstandene Farbstoff als roter Niederschlag ausscheidet.

In wie hohem Grade Kondensationen durch benachbarte Gruppen bei aromatischen Körpern beeinflusst werden, bietet uns einmal wieder folgendes Beispiel Gelegenheit zu sehen.

Während es nicht möglich ist, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid, unter Zugabe von Chlorzink, auf ein Gemisch von Benzoesäure mit tertiären aromatischen Aminen Kondensationsprodukte (Farbstoffe) in irgendwie nennenswerter Ausbeute und in reinem Zustande darzustellen, wird durch Eintritt einer Methylgruppe in Orthostellung zur Karboxylgruppe der Charakter der Säure nach dieser Richtung hin so sehr verändert, daß sie sich jetzt hervorragend zur Bildung von Kondensationsprodukten (wertvollen Triphenylanilinfarbstoffen) eignet, weil nunmehr das zukünftige Methankohlenstoffatom vorhanden ist. Solche Orthoderivate sind z. B. die o-Toluylsäure



ihre Homologen. Bei Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft das tertiäre Amin im Überschuss zu verwenden.

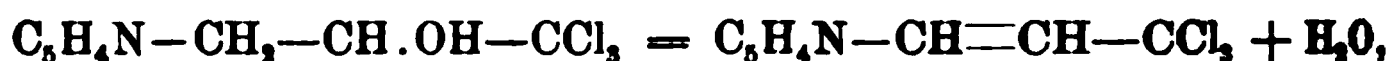
Zum Beispiel werden 11 Teile o-Toluylsäure<sup>2</sup> mit 18 Teilen Phosphoroxychlorid angerührt, und darauf 70 Teile Dimethylanilin zugegeben, wobei sich die Mischung unter Erhitzen in eine dickflüssige Masse verwandelt. Diese wird abgekühlt und dann langsam unter gutem Umrühren mit 20 Teilen wasserfreiem Chlorzink versetzt. Allmählich tritt unter Temperaturerhöhung Farbstoffbildung ein. Man rührt so lange, bis die Temperatur nicht mehr selbst steigt, und erhitzt dann noch 2 Stunden auf dem Wasserbade.

Die dicke Schmelze wird hierauf mit kochendem Wasser aufgenommen, mit Soda zugesetzt, daß die freie Salzsäure gebunden ist, und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem Rückstand wird der Farbstoff durch heißes Wasser ausziehen und aus der entzogenen mit Essigsäure etwas angesäuerten Lösung durch Kochsalz in Form roter Krystallnadeln ausfällen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 79571. — <sup>2</sup> D. R.-P. 101426.

### Phosphorpentachlorid.

EINHORN<sup>1</sup> gelang die Abspaltung von Wasser aus dem Pyridylhydroxypropan und dessen Überführung in Pyridyltrichlorpropylen



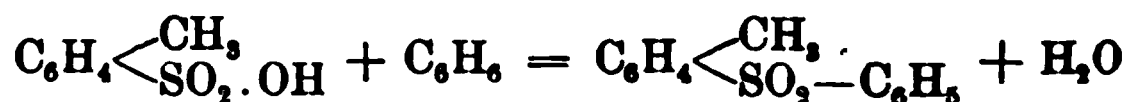
indem er das salzsaure Salz der ersten Verbindung in Gegenwart von Chloroform mit Phosphorpentachlorid über freier Flamme erhitze. Dieses verfuhr er jedenfalls schützend auf die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe, worauf er nach und nach weiteres Chlorid eintrug, bis es schließlich ungelöst blieb. Aus dem Lösungsmittel krystallisierte hernach das salzsaure Salz der neuen Base aus.

### Phosphorsäureanhydrid.

Die stark wasserentziehende Kraft des Phosphorsäureanhydrids läßt diesem mit Recht ein brauchbares Kondensationsmittel vermuten. Vermutet man nach KOLLARITS und MERZ<sup>2</sup> eine Mischung von Benzoesäure und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man, wie erwartet, Benzophenon

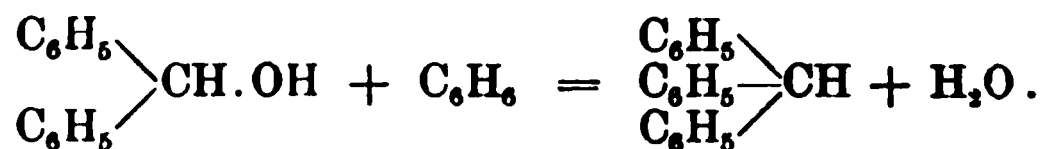


und ähnlich verhalten sich die Sulfosäuren. Erhitzt man z. B. nach MÜLLER und ADAIR<sup>3</sup> p-Toluolsulfosäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im Einschlussrohr auf 150—170°, so kommt man in allerdings nicht befriedigender Ausbeute nach der Gleichung

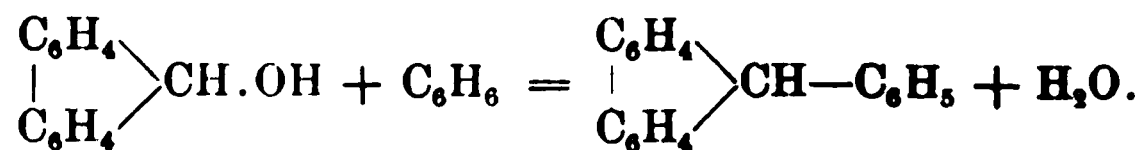


zum Phenyltolylsulfon.

Übergießt man nach HEMILIAN<sup>4</sup>  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol und erhitzt das Gemisch 4 Stunden im Einschlussrohr (Kochen am Rückflusskühler liefert schlechte Ausbeute), wäscht das Reaktionsgemisch die Phosphorsäure aus und destilliert, so erhält man es vom angewandten Benzhydrol an Triphenylmethan



Als er an Stelle des Benzhydrols Fluorenalkohol<sup>5</sup> nahm, kam er zu Diphenylenphenylmethan:

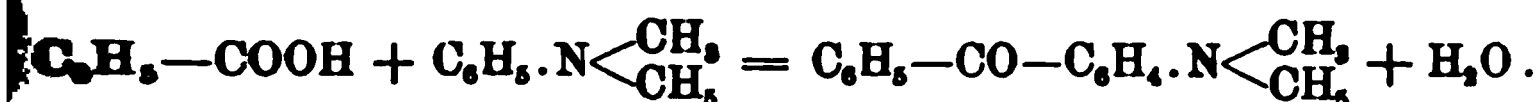


Erhitzt man nach FISCHER<sup>6</sup> 100 g Benzoesäure, 100 g Dimethylphosphorsäureanhydrid 6—8 Stunden in Einschlussrohr

<sup>1</sup> Ann. 265. 211. — <sup>2</sup> B. 6. 537. — <sup>3</sup> B. 11. 116. — <sup>4</sup> B. 7. 1204.

<sup>5</sup> B. 11. 202. — <sup>6</sup> Ann. 206. 90.

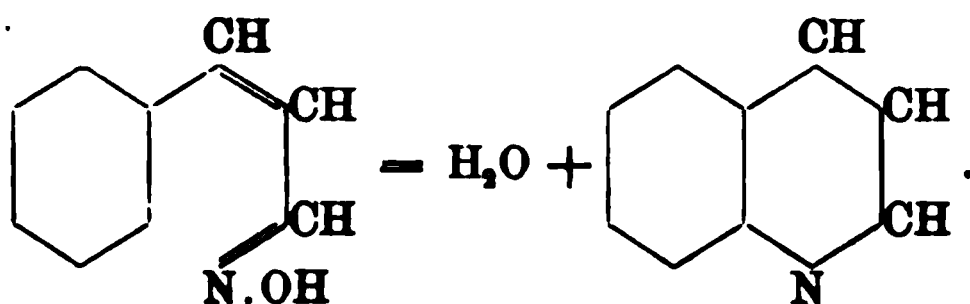
200°, so erhält man Phenylketodimethylanilin, und zwar durch fraktio-  
Destillation in Form von 60 g eines Öles, das beim Stehen krystallisiert



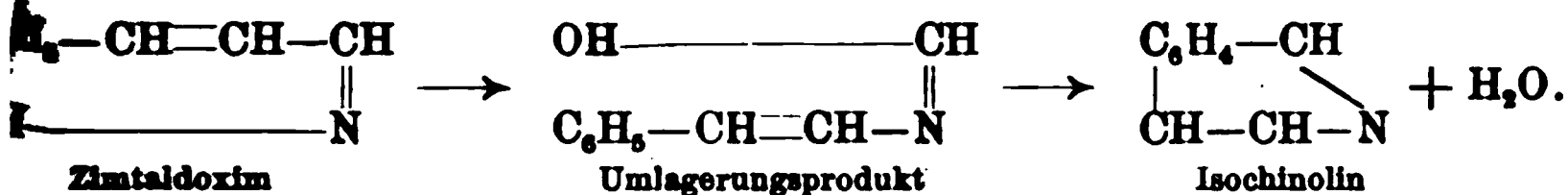
Das Phosphorsäureanhydrid ist auch für intramolekulare Wasserentziehung  
edbar. So führt es ja ganz allgemein die Amide in die Nitrile über



Auch führten BAMBERGER und GOLDSCHMIDT<sup>1</sup> mit seiner Hilfe Zimt-  
in Isochinolin über. Man sollte erwarten, Chinolin zufolge folgender  
zu erhalten



Dies unerwartete Ergebnis ist offenbar auf die spezifische Oximnatur  
Zimtaldoxims zurückzuführen und unter dem Gesichtspunkt BECKMANN-  
Umlagerungen zu betrachten. Zunächst findet ein Platzwechsel statt  
an der Phenylvinylgruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}$  und dem Hydroxylradikal,  
folgt der Austritt der Elemente des Wassers:



Das Besondere bei dieser Umlagerung besteht in der großen Masse der  
„wandernden“ Atomgruppe.

Zur Überführung von Zimtaldoxim in Isochinolin wurden 21 g Synzim-  
tim vom Schmelzpunkt 138,5° in Portionen von je 7 g mit je 50 g  
phosphorpentoxyd in einem Erlenmeyer auf dem Wasserbad erhitzt; zwischen  
und 70° tritt eine ziemlich heftige, von deutlich wahrnehmbarer Farben-  
ung begleitete Reaktion ein, welche, an einem Punkt beginnend, sich  
all durch die ganze Reaktionsmasse fortpflanzt. Das braune Einwirkungs-  
kt wird in schwefelsäurehaltiges Wasser eingetragen und durch einen  
upfstrom von nichtbasischen Körpern (Zimtsäurenitril) befreit. Setzt man  
Wasserdampfdestillation alsdann nach hinreichendem Zusatz von Natron-  
e fort, so geht Isochinolin über, welches dem Destillat durch Äther ent-  
n und durch viertelstündiges Erwärmen mit Kaliumbichromat und  
wefelsäure gereinigt wird. Bei abermaliger Dampfdestillation geht es nun  
o reinem Zustande über, daß es beim Abkühlen vollständig zu einer  
eweißten Krystallmasse erstarrt. Doch beträgt die Ausbeute nur 2%.

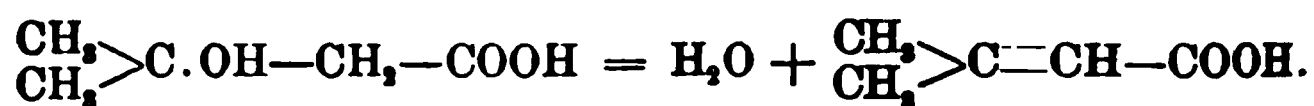
Indem sie aber später das Aldoxim mit Phosphorpentoxyd und der drei-  
en Menge ganz trockener Infusorienerde mengten, gelang es ihnen, unter  
altung der gegebenen Vorschrift die Ausbeute auf 10% zu steigern.

<sup>1</sup> B. 27. 2795.

Auch konzentrierte Phosphorsäure kann schon kondensierend wirken, wenigstens kann sowohl das wasserfreie Hydrat  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>1</sup> wie auch eine bis 80 prozentige Lösung desselben an Stelle der Oxalsäure (siehe bei 663) mit gleichem Erfolge zur Überführung von Amylalkohol in Amylenäther verwendet werden.

### Phosphortrichlorid.

VON FRANKLAND und DUPPA<sup>2</sup> wurde bereits gefunden, daß das Phosphortrichlorid sich für intramolekulare Wasserentziehung eignet. SEMLIAR und SAYTZEFF<sup>3</sup> brachten 2 Mol. in eine Retorte, gaben allmählich  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäureäthylester zu und erwärmten auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Nach Zugabe von Wasser schwamm der entstandene Dimethylakrylsäureester als ölige Schicht oben.



Auch in der Technik<sup>4</sup> wird es verwendet. So werden 10 Teile gepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in 20 Teilen Dimethylanilin heiß gelöst und in die kalt gerührte Mischung Phosphortrichlorid eingetragen. Die Mischung wird sehr bald blau und dünnflüssig. In kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse und unter lebhafter Wärmeentwicklung, die durch Abkühlung zu mäßigen ist, erstarrt das Ganze. Wird nach mehrstündigem Stehen das Produkt in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestilliert, so findet sich die Farbbase nunmehr im Rückstande.

### Pyridin.

Die wunderbar kondensierende Kraft des Pyridins zur Gewinnung von Estern aller Art sowie von Säurecyaniden haben wir des Zusammenhanges halber bereits im Kapitel „Acylieren“ kennen gelernt. Doch wird sich die Brauchbarkeit schwerlich nur auf diese Fälle beschränken, sondern häufiger in Betracht kommen, wo die Kondensation mit dem gleichzeitigen Entstehen einer Säure wie Salzsäure z. B. verknüpft ist.

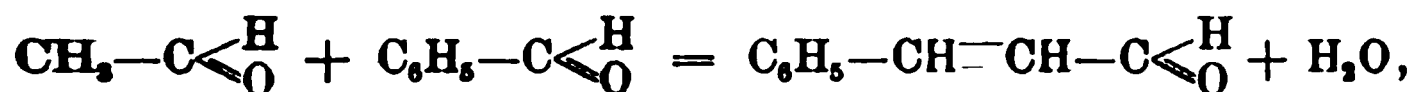
### Salzsäure.

Die Salzsäure findet sowohl als starke wie als schwache wässrige Lösung und auch als alkoholische Lösung Verwendung. Zur Erleichterung der Übersicht werden wir erst Kondensationen, bei denen aliphatische und aromatische Aldehyde, dann Ketone und sodann hydroxylierte Körper beteiligt sind, besprechen, und daran innere Kondensationen sowie die Aldoldarstellung reihen.

Die Salzsäure ist bekanntlich das für die Estergewinnung zumeist verwendete Mittel, worüber wir in dem diesem Verfahren gewidmeten Kapitel bereits ausführliches hörten.

<sup>1</sup> D. R.-P. 66866. — <sup>2</sup> Ann. 136. 16. — <sup>3</sup> Ann. 197. 73. — <sup>4</sup> D. R.-P. 27100.

Als wasserentziehendes Mittel für sonstige Zwecke hat sie wohl zuerst im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht. Er leitete in eine Mischung Aldehyd und Benzaldehyd Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung, beobachtete die Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wassertröpfchen und konnte den gebildeten Zimtaldehyd gewinnen:

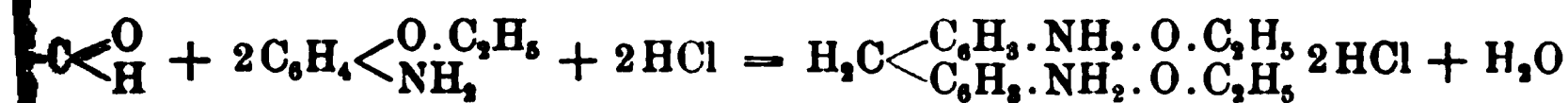


Kondensationsmethode, welche noch heute vielfach in dieser Form verwendet wird.

Will man die Menge des abgeschiedenen Wassers bestimmen, welches gewöhnlich nach längerem Stehen sich auf den Flüssigkeiten abzusetzen pflegt, so gibt man das betreffende Gemisch in eine Bürette.

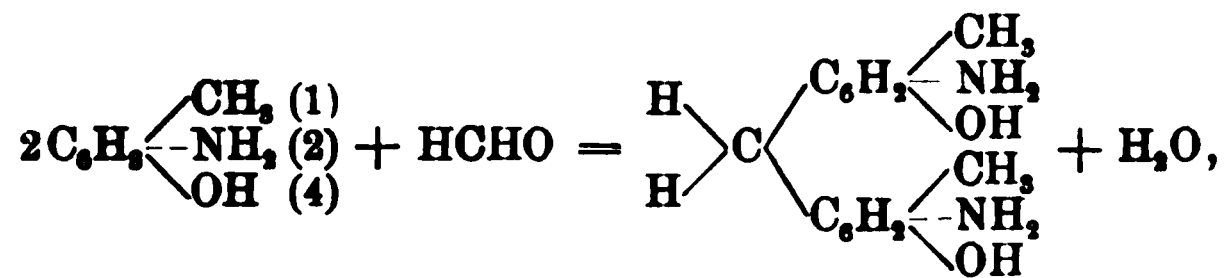
Hat man feste Körper mit Salzsäure zu kondensieren, so löst man sie in Alkohol, falls er ohne Wirkung bei der Reaktion ist, oder besser in Äther.

Giebt man zu 27,4 Teilen o-Phenetidin und 8 Teilen Formaldehyd von 25 Teile konzentrierte Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich in der Lösung nach der Gleichung



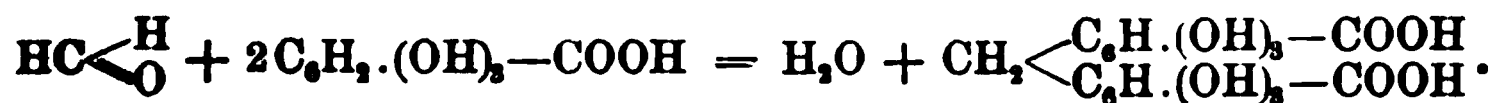
saures Diamidodiäthoxydiphenylmethan.<sup>1</sup> Zu seiner Gewinnung gießt man das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt in eine mit Eis gekühlte verdünnte Ammoniak- oder Natriumacetatlösung, worauf sich die freie Base als Öl abscheidet, das allmählich fest wird. Das leicht in Wasser lösliche saure Salz der Base wird durch Einleiten von salzsaurem Gas in die ätherische Lösung der Base in Krystallen erhalten. Die freie Base krystallisiert nicht.

Werden 12 kg m-Amidokresol in 12 Liter Salzsäure von 30% und 1 Liter Wasser gelöst, und wird die Lösung mit 3,8 kg einer 40prozentigen Aldehydlösung versetzt, so ist nach längerem Stehen in der Kälte der Aldehydgeruch verschwunden. Man erwärmt auf 60° und fällt erst mit etwas vorhandene Verunreinigungen, sodann aus dem Filtrat das gebildete Amidodioxiditolylmethan,



was hierbei in glatter Reaktion<sup>2</sup> entsteht.

CARO<sup>3</sup> fand, daß die Hexaoxydiphenylmethandikarbonsäure auffallend erhalten wird, wenn man 2 Mol. Gallussäure (Trioxibenzoessäure) und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) auf Wasserbade kocht, bis sie sich als weißes Pulver abgeschieden hat.



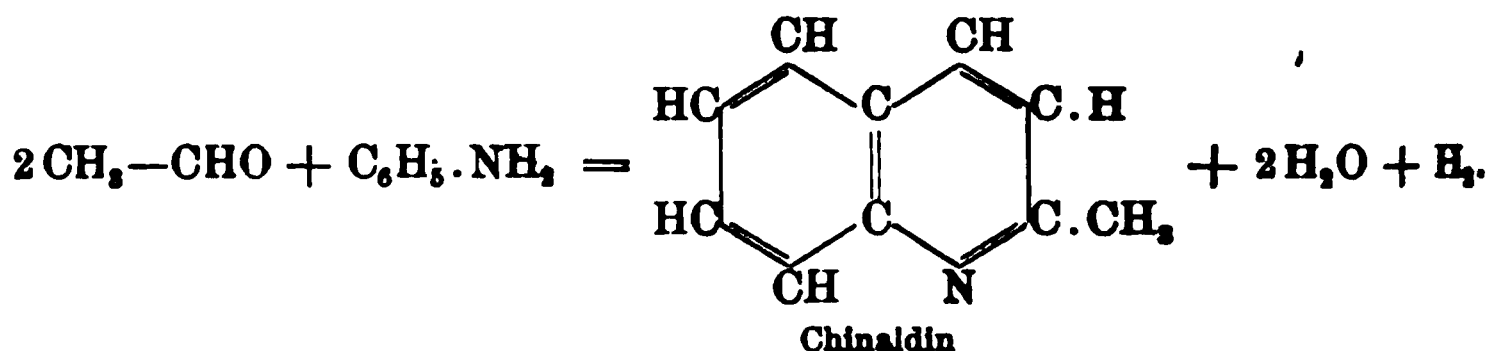
<sup>1</sup> D. R.-P. 70402. — <sup>2</sup> D. R.-P. 75373. — <sup>3</sup> B. 25. 946.

CLAISEN<sup>1</sup> kam zum Acetäthylidenessigester



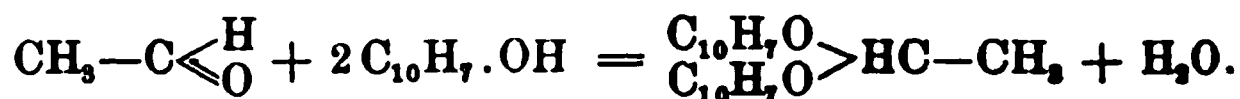
als er in ein mit einer Kältemischung gekühltes Gemenge von 1 Teil Aldehyd und 3 Teilen Acetessigester salzsaures Gas bis zur Sättigung einleitet. Gewichtszunahme betrug schliesslich 43%. Nach 24 Stunden goss er die Flüssigkeit auf Eiswasser. Das abgeschiedene Öl wurde noch einige Male mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und schliesslich durch Calcium entwässert. Bei der Destillation entweicht erst viel durch Aldehyd festgehaltene Salzsäure; hernach erhält man 70—80% des bei 210° siedenden Kondensationsproduktes.

DÖBNER und MILLER<sup>2</sup> fanden, dass, wenn man ein Gemisch von 1 1/2 Teilen Paraldehyd, 1 Teil Anilin und 2 Teilen roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, man zu Chinolinderivaten kommt, und die Chinaldinbildung nach einigen Stunden vollendet ist:

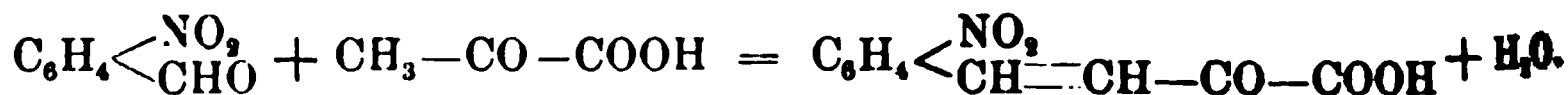


Der nach der Gleichung in statu nascendi vorhandene Wasserstoff wird sofort hydrierend auf einen Teil des Chinaldins. Das alkalisch gemachte Produkt destilliert man hernach mit Wasserdampf.

CLAISEN<sup>3</sup> löste 7 Teile β-Naphtol und 3 Teile Paraldehyd in 15 Teilen Eisessig, fügte 1 Teil rauchender Salzsäure zu und erwärmte auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Öl ab, welches bald in Krystallen von Äthylidenglykol-β-dinaphtyläther erstarrt:



Während die Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure zu Nitrocinnamylameisensäure mit alkalischen Mitteln<sup>4</sup> nicht zu erreichen ist, indem diese Nebenwirkungen aller Art veranlassen müssen, geht sie leicht mit sauren. So kommt man zum Kondensationsprodukt, wenn man 10 Teile Orthonitrobenzaldehyd in 6 Teilen Brenztraubensäure unter gelinder Erwärmung löst, und nach dem Erkalten auf 10° mit Salzsäuregas sättigt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert.



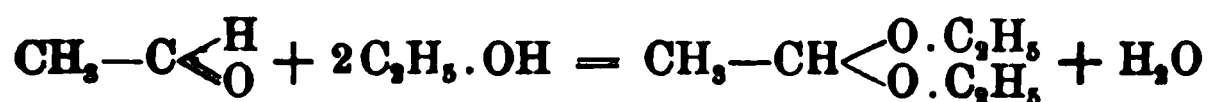
Wie sehr auch dieses Verfahren wahrscheinlich noch der Verbesserung fähig ist, ersehen wir aus der sich anschliessenden Gewinnung der Acetale mit ganz verdünnter Salzsäure nach E. FISCHER und GIEBE.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ann. 218. 172. — <sup>2</sup> B. 16. 2465. — <sup>3</sup> Ann. 237. 271 — <sup>4</sup> D. R.-P. 100 000

<sup>5</sup> B. 30. 3035.

Die Methoden, welche man bis zum Jahre 1898 für die Darstellung der Acetale aus den Aldehyden benutzte, sind entweder recht umständlich, wie z. B. über die Dichlorverbindungen, oder ihre Anwendbarkeit ist eine beschränkte, abgesehen vom CLAISENSchen Verfahren die Acetale mit Hilfe orthoameisensäureester darzustellen, das aber auch nicht ganz bequem ist. So läßt sich die einfachste, von GEUTHER zuerst beobachtete Methode, die Acetale aus Aldehyd und Alkohol, nur bei den aliphatischen Gliedern der Reihe benutzen und giebt auch hier keine befriedigende Ausbeute. Besser nach GEUTHER das Resultat bei Zusatz von Essigsäure, wie wir in diesem Kapitel bei dieser bereits hörten, aber die gleichzeitige Bildung von Essigsäure macht dann wieder eine besondere Reinigung nötig. Die Verwendung Mineralsäuren bei dieser Reaktion ist ebenfalls schon von GEUTHER gelehrt, aber als unvorteilhaft verworfen worden. Desgleichen haben spätere Forscher, die Acetale durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Gemisch von Alkohol und Aldehyd zu bereiten, in der Regel deshalb unvollständige Resultate ergeben, weil dabei bekanntlich auch die Chloralkoholate entstehen. Am größten sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Aldehyden. Da fanden aber die erwähnten Forscher, daß verdünnte alkoholische Salzsäure ebenso wie für die Esterifizierung auch ein ausgezeichnetes Mittel ist, um viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale zu verwandeln.

Um zum Diäthylacetat



Zur Darstellung, wurden 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, welcher 1% trockene Salzsäure enthielt, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach 18 stündlichem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumkarbonat aufgegeben war, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, sodann mit Kaliumkarbonat getrocknet und abdestilliert. Die Ausbeute an Acetal betrug 27 g oder 50% der Theorie.

Zur Darstellung von Glykoldimethylacetal  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  wurde Benzaldehyd in Methylalkohol gelöst, welcher wiederum 1% Salzsäure enthielt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Verwandlung beendet; denn eine Probe reduzierte die FEHLINGSche Lösung nur noch sehr schwach. Für die Isolierung des Acetals wurde die Flüssigkeit zuerst mit gepulvertem Bleikarbonat geschüttelt, um die Salzsäure zu neutralisieren, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Dabei blieb ein bräunlicher Sirup in verhältnismäßig geringer Menge zurück. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, hierauf verdunstet und der Rückstand im Vakuum aus dem Wasserbade destilliert, wobei wieder etwas Sirup zurückblieb. Das Destillat ist das reine Glykoldimethylacetal.

Bei den aromatischen Aldehyden vom Typus des Bittermandelöls läßt sich diese Methode in Bezug auf Ausbeute zu wünschen übrig. Aber auch hier kommt der Einfluß benachbarter Gruppen geltend, indem durch Einführung stark negativer Gruppen diese Schwierigkeit wieder beseitigt wird.



Denn eine zur Gewinnung von Benzdiäthylacetal  $C_6H_5-CH(OCH_2CH_3)_2$  hergestellte Mischung, welche 1 Teil Benzaldehyd und 5 Teile 1 prozent äthylalkoholischer Salzsäure enthielt, war nach mehrtägigem Stehen größtenteils unverändert. Sie wurde deshalb 60 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert; das war ein Gemisch des gesuchten Acetals mit unverändertem Aldehyd. Um letzteren zu entfernen, wurde das Rohprodukt mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natronlauge bereitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, welche das Aldoxim löst, das übrig bleibende Acetal entweder abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen. Verwendet man gewöhnlichen Äther, so wird der alkalischen Lösung auch etwas Oxim entzogen. Das betrug 50% des angewandten Benzaldehyds. Das Verfahren hat in diesem speziellen Falle keinen Vorzug vor dem älteren von Wickert<sup>1</sup> benutzten, da das dazu erforderliche Benzalchlorid ebenfalls leicht zu erhalten ist.

Sehr viel leichter nun als beim Bittermandelöl erfolgt die Acetalbildung bei seinen Nitroderivaten. Es genügt, dieselben in der fünffachen Menge einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure zu lösen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um den Aldehyd umzuwandeln. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethylacetal als gelbes Öl ab. Dasselbe wird ausgeäthert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert.

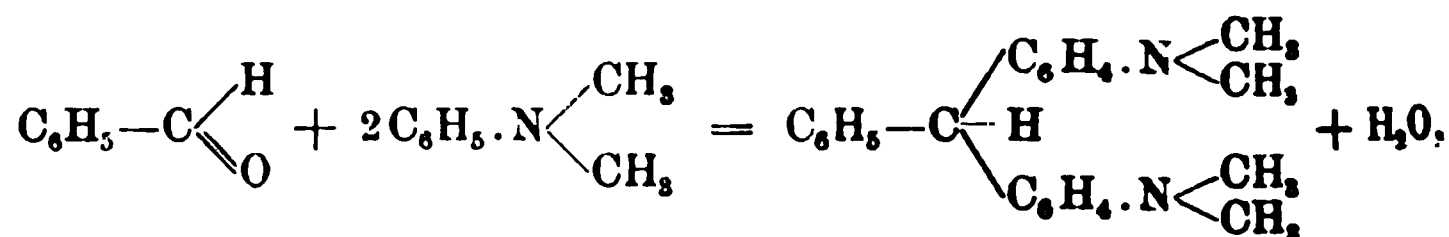
Anders wie der Benzaldehyd verhalten sich auch diejenigen Aldehyde, bei denen die Aldehydgruppe nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. Denn Phenylacetaldehyd, Zimt- und Hydrozimaldehyd<sup>2</sup> werden ebenso leicht wie die rein aliphatischen Verbindungen acetalisiert.

Über das Verhalten des Benzaldehyds in Salzsäuregegenwart gegenüber Aminen belehrt uns folgendes Patent.

Man kannte lange Zeit nur einen Weg zur Gewinnung alkylierter Benzaldehyde,<sup>3</sup> der darin bestand, daß die entsprechenden Ketonbasen reduziert werden. Seit 1888 kann man aber solche Hydrolbasen durch die Condensationsvereinigung, also aldolartige Bindung, gleicher Moleküle aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen,<sup>4</sup> z. B.:



erhalten. Die aromatischen Aldehyde liefern bekanntlich mit den aromatischen Basen bei Gegenwart von Chlorzink und anderen wasserentziehenden Mitteln die Leukokase des Triphenylmethans



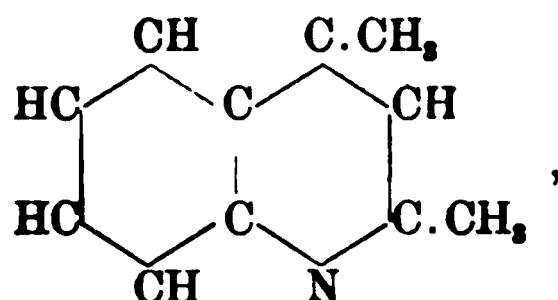
indem 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. der Base in Reaktion tritt. Wenn die Basen aber mit den Aldehyden bei Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure

<sup>1</sup> Ann. 102. 364. — <sup>2</sup> B. 31. 1989. — <sup>3</sup> D. R.-P. 27032. — <sup>4</sup> D. R.-P. 455.

erwärmt werden, findet eine Vereinigung des Aldehyds und der Base in Molekülen statt. Die Hydrolbildung tritt jedoch nur ein, wenn ein Überschuss von Säure angewendet wird. Derselbe darf ebenso wie die Konzentration in weiten Grenzen schwanken. So genügen 5 Teile Salzsäure auf 1 Teil Aldehyd, um bei Gegenwart eines Amins die Bildung der Hydrol zu herbeizuführen. Doch ist es zur Erzielung reinerer Produkte zweckmäßiger, einen größeren Überschuss zu wählen, nämlich auf 1 Teil Aldehyd 10 Teile Salzsäure von 21° B. oder 20 Teile Schwefelsäure von 66° B., welche ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist.

So wird denn die Darstellung des p-Nitrodimethylamidobenzhydrols folgende: 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd, 12,1 kg Dimethylanilin, 300 kg Salzsäure (21° B.) werden ca. 40 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann wird mit gleichem Volumen Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach dem Erhitzen filtriert. Die Lösung wird neutralisiert, und das in gelben Flocken ausgeschiedene p-Nitrodimethylamidobenzhydrol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  abfiltriert.

Den Übergang zu den Ketonkondensationen bilde die BEYERSche<sup>1</sup> Synthese alkylierter Chinoline, welche auf der Kondensation primärer aromatischer Amine mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und Aldehyden mittels Salzsäure beruht. Das  $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin,<sup>2</sup> speziell



hergestellt er nach folgendem Verfahren: In das der Gleichung



stehende Gemisch von Paraldehyd und Aceton, wobei von letzterem ein großer Überschuss angewandt war, leitete er trockenes Salzsäuregas unter Rühren bis zur Sättigung ein und ließ das Gemisch einen oder zwei Tage stehen. Alsdann goss er es allmählich zu einer Lösung von Anilin in dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure. Das Gewicht des Anilins wählte er so, daß im Verhältnis zur Gleichung (siehe weiterhin) ein mäßiger Überschuss des Aldehyd-Acetongemisches vorhanden ist. Alsdann erwärmt er das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Gewöhnlich wandte er 120 g Paraldehyd auf 200 g Aceton, 200 g Anilin und 400 g konzentrierte Salzsäure an. Die Ausbeute an Base ist eine gute. Man erhält wohl nach der Gleichung

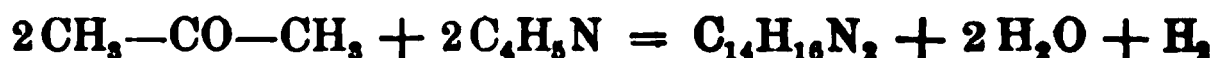


Zu ihrer Abscheidung destilliert man erst im Dampfstrom zur Entfernung der flüchtiger Produkte. Hierauf werden nach Zugabe von Natronlauge zur alkalischen Reaktion in gleicher Weise die basischen Produkte über-

<sup>1</sup> B. 20. 1767. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 33. 401.

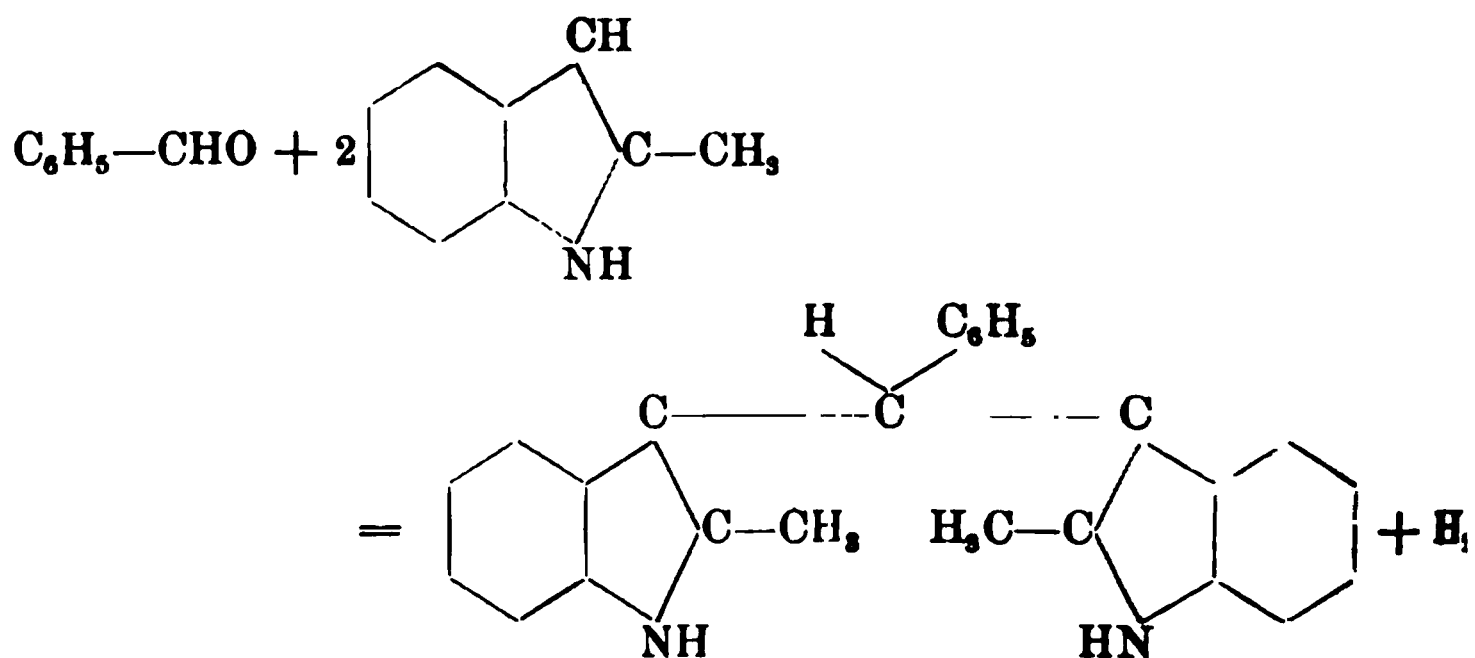
getrieben. Die Basen löst man in Alkohol, und nach Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung fällt nunmehr pikrinsaures Dimethylchinolin, welches mit Alkohol gewaschen wird. Indem man es durch Natrium zerlegt und wiederum die freie Base mit Wasserdampf übertreibt, erhält man letztere in reinem Zustande.

Auch in der Pyrrolreihe vollziehen sich an die Chinolinsynthese anknüpfende Kondensationen. So teilt BAEYER<sup>1</sup> mit, daß, wenn man Pyrrol in 10 Teilen reinem Aceton löst und einen Tropfen Salzsäure zusetzt, die Flüssigkeit sich färbt und nach einigen Minuten ins Sieden kommt, man jetzt rasch ab, so scheiden sich bald nach der Gleichung



Krystalle des Körpers  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$  ab.

Salzsäure bewirkt aber auch die Kondensation zwischen komplizierteren Ketonen mit komplizierteren Ringsystemen. E. I. HAT<sup>2</sup> hat im Jahre 1887 angegeben, daß sich Aldehyde der aliphatischen Reihe mit Methylketol leicht kondensieren, wobei ein Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. des Ketols zusammentritt, z. B. aus Benzaldehyd und Methylketol Benzylidendimethylketol entsteht,



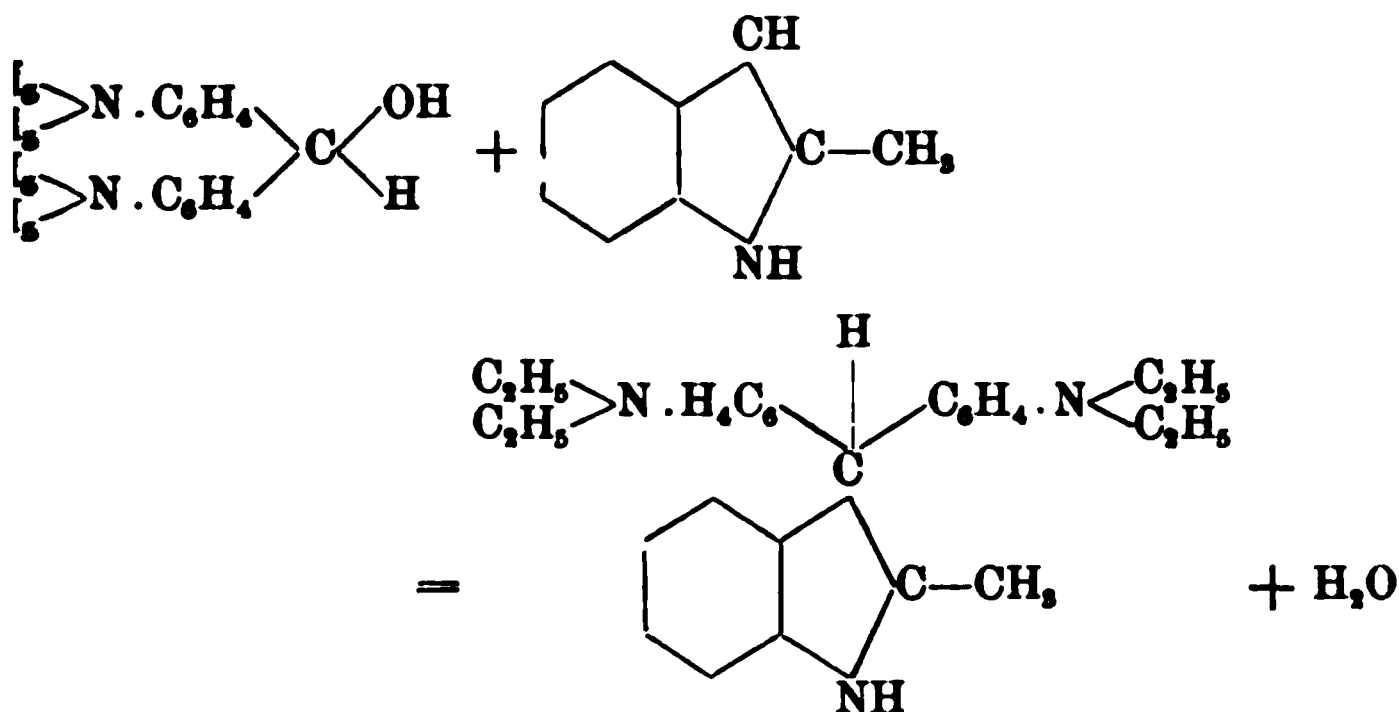
während Ketone in diesem Falle viel langsamer als Aldehyde reagieren. Im Jahre 1900 ist jedoch die Beobachtung<sup>3</sup> gemacht worden, daß speziell vom Typus des p-Diamidobenzophenons die Fähigkeit besitzen, sich leicht und leicht mit ihm zu vereinigen. Die Reaktion dieser Ketone mit Methylketol findet schon ohne jedes stärkere Kondensationsmittel statt. Phosphoroxychlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure auf dem Wasserbade statt, oder wenn man die Komponenten mit 30 prozentiger Salzsäure übergießt, und die erhaltene Lösung 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Es entstehen direkt die chlorwasserstoffsäuren Salze von Farbbasen. Die gleichen Stoffe kann man auch dadurch erhalten, daß man statt der Ketone die entsprechenden Hydrole mit Methylketol kondensiert, und die hierbei entstehenden Leukoverbindungen zu den Farbstoffen oxydiert.

So löst man 2,1 kg p-Diamidobenzophenon und 1,3 kg Methylketol in Alkohol in der Wärme, setzt 5 kg konzentrierte Salzsäure hinzu, und

<sup>1</sup> B. 19. 2184. — <sup>2</sup> Ann. 242. 372. — <sup>3</sup> D. R.-P. 121837.

Wasserbade nahezu zum Sieden. Die Lösung färbt sich dabei allviolettrot, und der Kondensationsprozeß ist in ca. 3 Stunden beendet. Der Alkohol wird jetzt zur Hälfte abdestilliert, und die Flüssigkeit in saures und Kochsalz versetztes Wasser eingerührt, worauf sich der Farbstoff abscheidet.

Darstellung von Leukobasen nach dieser Methode löst man z. B. *para*-äthyldiamidobenzhydrol mit 1,3 kg Methylketol

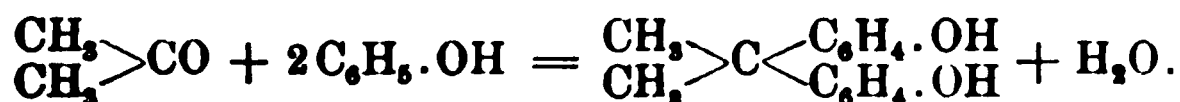


Alkohol, und versetzt nach dem Abkühlen allmählich mit 4 kg starker Salzsäure. Die Kondensation findet sehr schnell statt. Nach Zugießen in Wasser wird die Leukobase mit Natriumacetat ausgefällt. Um das gleiche anzufügen, werden 4,4 kg von ihr in 7,5 kg starker Salzsäure und 50 Liter Wasser heiß gelöst, 5 kg Kochsalz zugegeben und unter Umrühren nach und nach so viel einer Eisenchloridlösung zugegeben, bis der sich krystallinisch ausscheidende Farbstoff sich vermehrt.)

h) DIANIN<sup>1</sup> kondensieren sich die Ketone der Fettreihe in Gegenwart starker Salzsäure leicht mit Phenol unter Bildung von zweiatomigen Alkoholen. Die günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt zwischen 40° und 50°.

Je größer die Menge der zugesetzten Salzsäure, und je geringer das Molekulargewicht des angewandten Ketons ist, desto rascher verläuft die Reaktion, doch darf der Säurezusatz ein gewisses Maximum nicht überschreiten.

Als geeignetster Weg zur Darstellung des Dimethylparadiphenol-erwies es sich, ein Gemisch von 220 g Aceton, 1600 g Phenol und 1 l Eisessig mit 600 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu versetzen und das Ganze verschlossen bei 40—50° stehen zu lassen.



Stunden kühlt man ab, sammelt die sich ausscheidenden Krystalle, das Filtrat wiederum bei 40—50° stehen u. s. f.

Setzt man das Gemenge 2 Tage im Einschlussrohr auf 80—90°, so ist in dieser Zeit die Umsetzung völlig beendet.

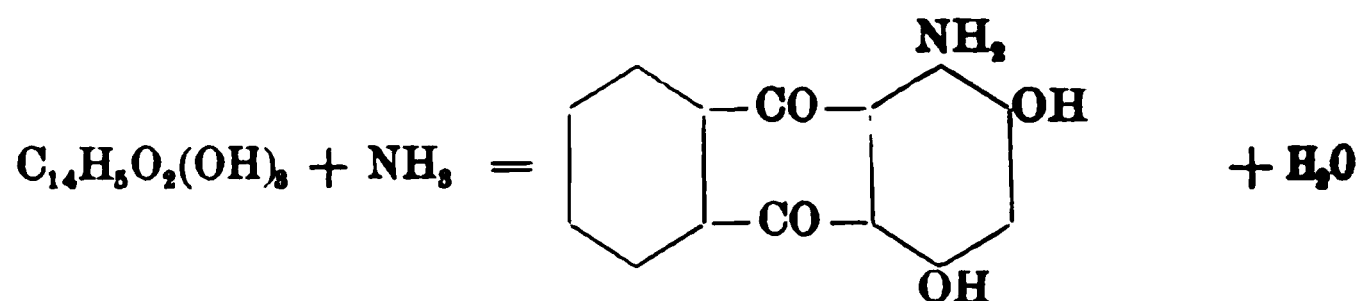
Auch ist Salzsäure zur Kondensation zwischen mehrwertigen Phenolen und komplizierteren Ringe und Aminen geeignet.

Bei der Kondensation mit Borsäure (siehe dort) erfahren wir bereits auch Salzsäure zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone<sup>1</sup> kann. Dabei wird sich das Amin mit der Salzsäure verbinden, also ein Salz zur Anwendung kommen. Man erhitzt daher z. B. zur Darstellung von monoanilinsubstituiertem Purpurin 10 kg trockenes Purpurin, 50 kg salzsaures Anilin und 50 kg Anilin unter Umrühren bis in einer entnommenen Probe kein unverändertes Purpurin mehr nachweisbar ist, was nach 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden der Fall sein wird. Hierbei geht die braungelbe Farbe der Schmelze in Bläulichrot über, und ein Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich schon während der Operation, in reichlicher Menge hernach beim Erkalten der Schmelze, in Form von messigen Krystallen ab.

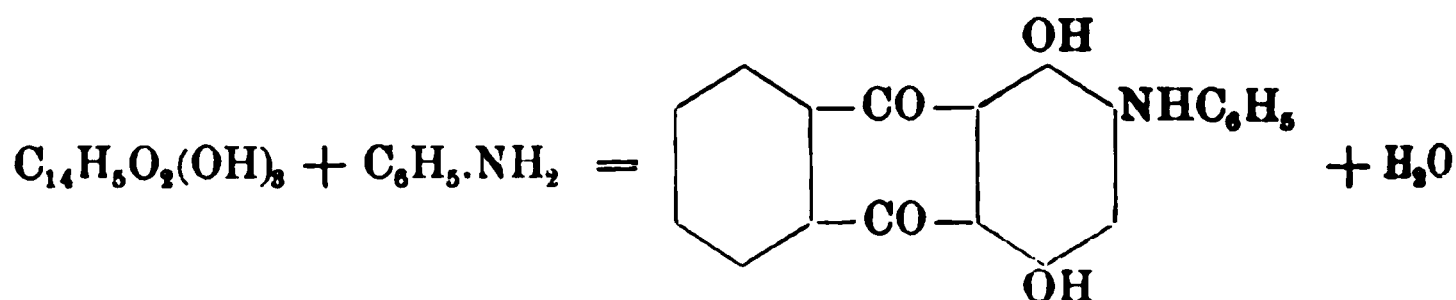
Das überschüssige Anilin wird durch Abtreiben mit Wasserdampf durch Ausziehen mit verdünnten Säuren entfernt und das zurückbleibende Wasser unlösliche Reaktionsprodukt getrocknet. Letzteres lässt sich in heißem Anilin gut umkrystallisieren. Man nahm mit Recht an, daß die Zusammensetzung der Formel  $C_{14}H_5O_2(OH)_2(NHC_6H_5)$  entspricht und daß daher nach der Gleichung



entstanden sei. Doch hat sich später<sup>2</sup> bei Reduktionsversuchen ergeben, daß die Einwirkung des Anilins nicht wie die des Ammoniaks zu dem in  $\alpha_1$  substituierten



Aminopurpurin, sondern zu dem in  $\beta_1$  substituierten



Anilidopurpurin führt, also die Kondensation an verschiedenen Stellen des Ringes erfolgt.

In den bei der Krystallisation resultierenden Anilin-Mutterlaugen findet sich kleine Mengen von dianilinsubstituiertem Purpurin  $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6H_5)_2$ , das man aber besser mittels Borsäure (siehe deshalb dort) darstellt.

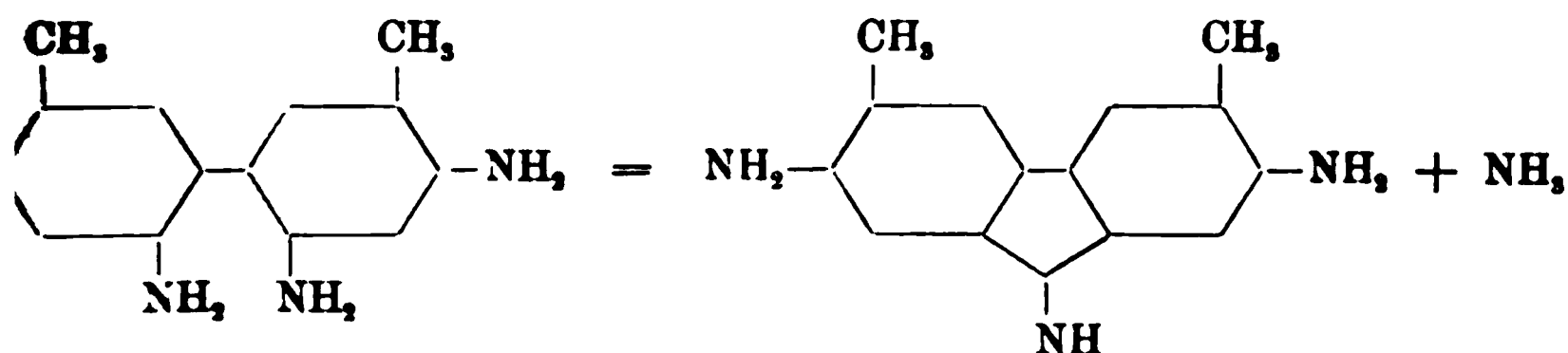
Auch das  $\alpha_1\beta_1\alpha_3\alpha_4$ -Tetraoxynaphtalin, die Leukoverbindung des Narzins, läßt sich leicht mit aromatischen Aminen unter Anwendung von Salzsäure kondensieren. Auch hier genügt schon die Anwendung der sauren

<sup>1</sup> D. R.-P. 86150. — <sup>2</sup> D. R.-P. 95271.

Amine, um den Eintritt der Aminreste an Stelle von Hydroxyl- zu bewirken.

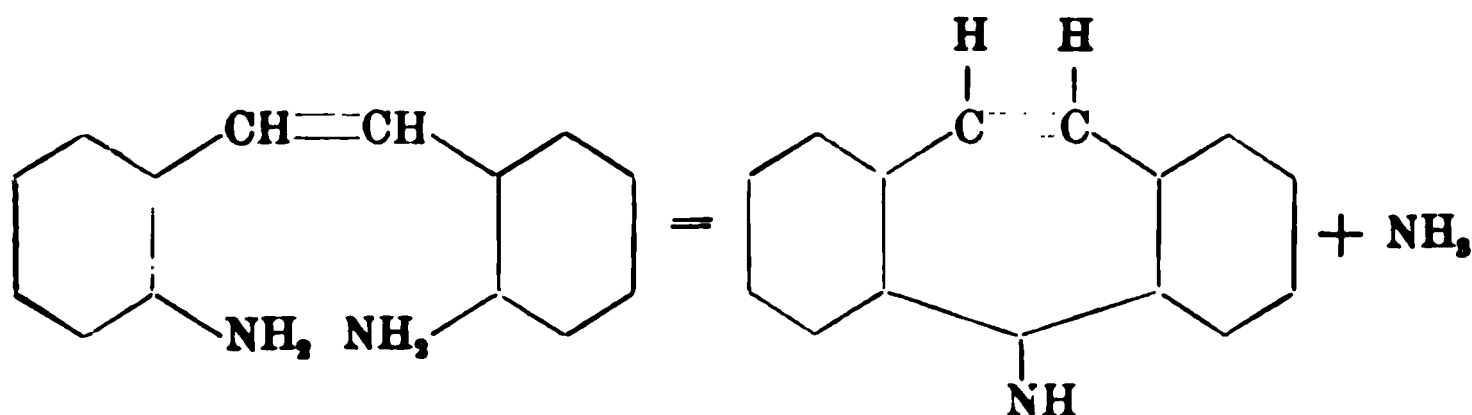
verrührt z. B. 10 kg  $\alpha_1 \beta_1 \alpha_3 \alpha_4$ -Tetraoxynaphtalin in 100 kg Anilin mit Zusatz von 20 kg salzsaurem Anilin<sup>1</sup> so lange bei einer Temperatur von 80—120°, bis sich in der Schmelze kein Leukonaphtazarin mehr auflöst. Beim Eingießen in verdünnte Salzsäure scheidet sich das stickstoffhaltige Leukoprodukt als schwarzes Pulver aus, das in wässrigen Alkalien unlöslich ist. Zur Oxydation, d. h. zur Überführung in Farbstoff, wird es in Anilin oder einem anderen entsprechenden Lösungsmittel gelöst, alkoholische Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt, und so lange Luft durchgeleitet, bis die ursprünglich bräunliche Lösung in reines Blau umgeschlagen ist. Durch Eingießen in Salzsäure fällt der Farbstoff als blauschwarzes Pulver aus, welches durch Sulfieren in wasserlöslichen Farbstoff übergeführt wird.

Die Brauchbarkeit der Salzsäure für innere Kondensationen ersehen wir aus der Arbeit TÄUBERS,<sup>2</sup> der auf diesem Wege von Tolidinderivaten zu Karbazolderivaten kam. So lieferte ihm das zehnstündige Erhitzen von 1 Teil salzsaurem m-Diamidotolidin mit 5 Teilen 20prozentiger Salzsäure in einem geschlossenen Apparat auf 180°, das nach der Gleichung



das Diamidodimethylkarbazol als krystallinisches salzsaures Salz, welches sich sogleich aus der Lösung ziemlich vollständig ausscheidet.

RIEDEL und DIMROTH<sup>3</sup> sahen sich hierdurch veranlaßt zu untersuchen, ob die Synthese entsprechend o-Diamidostilben

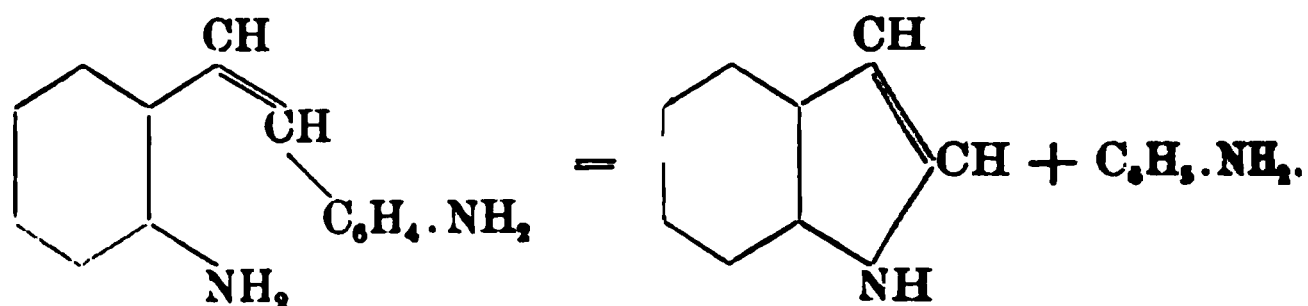


ein seibengliedrigen Ring liefern würde.

Das Experiment ergab ein ganz unerwartetes Resultat. Mit wässriger Ammoniaklösung im Rohr liefert das o-Diamidostilben nur unerquickliche Produkte, man dagegen gleiche Moleküle der Base und ihres Chlorhydrats in

<sup>1</sup> D. R.-P. 94895. — <sup>2</sup> D. R.-P. 58165 und B. 24. 200.  
<sup>3</sup> B. 28. 1411.

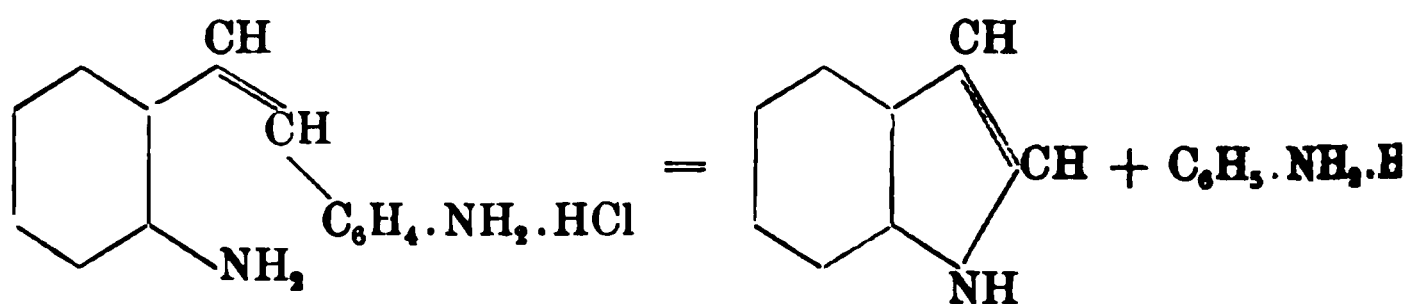
trockenem Zustande, so wird bei ca. 170° Anilin abgespalten und von Indol:



So gewaltsam diese wohl ohne Analogie dastehende Reaktion auch so geht sie unter geeigneten Umständen doch vollkommen quantitativ sich, und dürfte unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indols, welche sehr geringe Ausbeuten geben, als Darstellungsmethode sicher zu verdienen.

Werden Base und Chlorhydrat des allein in größeren Mengen lichen trans-Diamidostilbens in molekularen Mengen gemischt und auf 170—180° erhitzt, so schmilzt die Masse zu einem braunen, indol riechenden Öl. Durch Dampfdestillation der schwach an Mischung läßt sich dieses in reinem Zustand isolieren; im Rückstand Anilin nachweisbar. Doch ist die Ausbeute schlecht infolge der Zersetzung des Anilinchlorhydrats auf das säureempfindliche Indol. Läßt man die Reaktion im Vakuum vor sich gehen, so daß das Indol sofort aus der Reaktionsmasse abdestilliert, so sind die Ausbeuten bei Anwendung dieser Materialien quantitativ.

Ein Gemisch gleicher Moleküle des trans-Diamidostilbens und des wässerten Bichlorhydrats wird in einer Retorte im Paraffinbade erhitzt. Bei 170° verschwindet die gelbe Farbe des freien Diamids, indem sich ein Monochlorhydrat bildet, die Mischung wird weiß, sie zu schmelzen etwas zusammen, zugleich geht Indol mit Anilin gasförmig über. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden, während deren die Temperatur auf 185° gesteigert wird, ist die Reaktion beendet. Da im Vakuum zuerst entstandene salzsaure Anilin,



sich mit dem noch vorhandenen Diamidostilbenmonochlorhydrat in Anilin und Bichlorhydrat umsetzt, so bleibt die ursprünglich angewandte Menge des Diamidostilbens in der Retorte zurück und zwar vollkommen rein, ohne ein Nebenprodukt, während der als freie Base angewandte Anteil quantitativ in Indol und Anilin zerlegt. Das Destillat wird mit verdünnter Essigsäure versetzt und die mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Dampf destilliert, wobei das Indol rasch in großen Blättern vom Schmelzpunkt 52° destilliert, welche alle charakteristischen Indolreaktionen zeigen. Ausbeute 100%, Theorie, ungerechnet den Anteil, welcher sich dem überdestilliert mit Äther entziehen läßt. Im Destillationsrückstand ist das Anilin nachweisbar.



Mischung von Diamidostilben und salzsaurem Salz braucht nicht zu sein. Da ja sämtliches Chlorhydrat zurückbleibt, genügt eine Quantität desselben zur Überführung größerer Mengen Base in die Produkte. Die praktische Ausführung jedoch leidet an dem Uebel, daß die Masse dann schmilzt und das Indol durch die innigere Berührung mit dem Salz zum Teil verharzt wird.

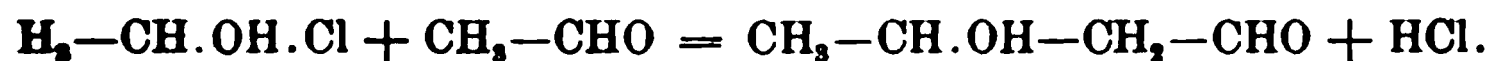
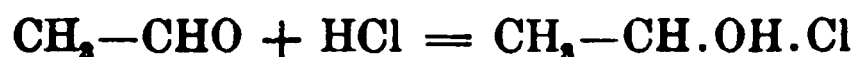
MILLER und BERTHOLD<sup>1</sup> haben Salzsäure zur inneren Kondensation des Indols verwendet. Als sie trockene Salzsäure in Acetophenon leiteten, wurde stark absorbiert. Nach mehrtägigem Stehen in lauwarmer Temperatur schieden sich reichlich Krystalle von Triphenylbenzol (?) aus.



Das Einleiten von Salzsäure in die Mutterlauge führt wiederum zu ihrer Bildung, so daß man auf diesem Wege ca. 60% des Ausgangsmaterials in Kondensationsprodukt umwandeln kann.

Man soll sich nun noch die Aldolsynthese von WÜRTZ, sowie die Bildung künstlicher Glukoside durch FISCHER schließen.

WÜRTZ<sup>2</sup> erhielt bekanntlich — zu der Arbeit durch theoretische Spekulationen — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd Aldol. BAEYERS<sup>3</sup> „Über die Bedeutung der Wasserentziehung für das Pflanzenwachstum“ — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd Aldol. Er mischte er<sup>4</sup> gleiche Teile Acetaldehyd, Salzsäure von 21° B. und Wasser und ließ 3 Tage in hellem Lichte stehen. Neutralisiert man jetzt mit Natriumcarbonat, und extrahiert mit Äther, so geht in diesen das Aldol über, welches im Vakuum bei 20 mm zwischen 90 und 105° siedet. Ausbeute an Aldol aus 2 kg Aldehyd.

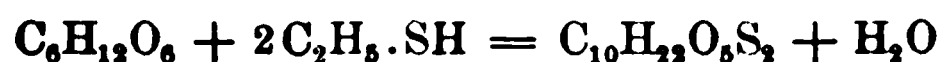


Acetaldehyd<sup>5</sup>  $\text{CH}_2\text{O}$  kondensiert sich, wie er fand, aber nicht auf diesem Wege. Kondensation auf das sechsfache zu  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  zur Formose,<sup>6</sup> welche so sehr interessant ist, weil diese doch als Kohlehydrat in die Gruppe fällt, gelang erst LÖW<sup>7</sup> mittelst Kalkmilch (siehe Seite 634). Später hat bekanntlich BAB<sup>8</sup> gezeigt, daß sich Formaldehyd auch bei Reduktion der Kohlensäure im Sonnenlicht bildet, so daß hiermit der in der Pflanzenphysiologie so wichtige Übergang der Kohlensäure in Glykose auch im Laboratorium durchgeführt ist.

Wie E. FISCHER<sup>9</sup> fand, kondensiert Salzsäure Zucker z. B. Traubenzucker zu Thioalcoholen



erlangte so zu künstlichen Glykosiden. Verwendet man an Stelle von Alkoholen aber Thioalkohole,<sup>10</sup> so treten von diesen 2 Mol. in Wirkung und man erhält z. B. aus Traubenzucker



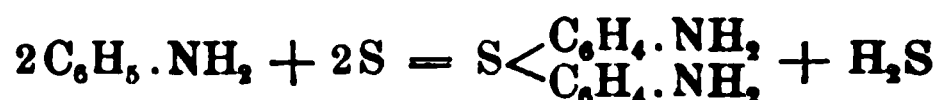
<sup>1</sup> J. 7. 1123. — <sup>2</sup> J. B. 1872. 449. — <sup>3</sup> B. 3. 68. — <sup>4</sup> J. B. 1881. 599. — <sup>5</sup> Par. 31. 434. — <sup>6</sup> B. 23. 2126. — <sup>7</sup> J. pr. Ch. 2. 33. 327. — <sup>8</sup> B. 116. 1389. — <sup>9</sup> B. 26. 2400. — <sup>10</sup> B. 27. 675.

das Glukosäthylmerkaptal. Dazu wird der Traubenzucker in ~~in~~ Salzsäure gelöst, und z. B. zur in Eis gekühlten Lösung das Äthylmerkaptoal gegeben, das sich bei fortgesetztem Schütteln löst, worauf die neue Verbindung bald auskrystallisiert.

### Schwefel.

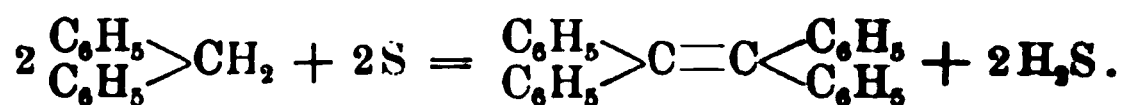
Der Schwefel ist imstande, unter Fortnahme von je einem Wasserstoffatom aus zwei Ringen, welche Atome als  $\text{H}_2\text{S}$  entweichen, sich in die Bindungen hineinzuschieben, und nun diese beiden Reste seinerseits zu halten, oder auch diese beiden Reste direkt zu kondensieren.

Zur Gewinnung von Thioanilin erhitzt man nach MERZ und MAYER 50 g Anilin und 17 g Schwefel



auf  $150-160^\circ$ , und fügt hernach zur Bindung überschüssigen Schwefel und Bleiglätte zu. Darauf wird das Produkt mit Alkohol ausgezogen. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Überschuss des Anilins mit Wasser abgeblasen und der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Nachdem etwas ungelöstem abfiltriert ist, wird durch wenig Ätznatron noch ein Harz und darauf durch dessen weitere Zugabe das Thioanilin gefällt. seiner weiteren Reinigung löst man es in Ätheralkohol und fällt es an Lösung durch Schwefelsäure als Thioanilinsulfat aus.

ZIEGLER<sup>2</sup> erhielt aus Diphenylmethan und Schwefel Tetraphenylmethan



Im ersteren Falle ist also Schwefel zugleich mit in die organische Verbindung eingetreten, im letzteren nicht. Als er äquivalente Mengen Schwefel und Diphenylmethan zusammen erwärmte, löste sich der Schwefel bei einer Temperatur von über  $110^\circ$  nach und nach im Diphenylmethan auf. Bei dieser Lösung eine vollständige und aus der kaum gelblichen Flüssigkeit krystallisiert der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen unverändert. Steigert man aber die Temperatur, so fängt die Lösung über  $200^\circ$  an langsam dunkler zu färben, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoff entwickelt wird. 20 g Diphenylmethan wurden mit 8 g Schwefel im Ölbad auf  $240^\circ$  erwärmt. Nachdem sich nach einigen Stunden die erst sehr lebhaft entwickelte Schwefelwasserstoffentwicklung verlangsamt hatte, wurde die Temperatur noch 2 Stunden auf  $170^\circ$  (Temperatur der Flüssigkeit) gehalten. Dabei entwickelte sich noch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, ohne daß jedoch die Flüssigkeit, weil der Siedepunkt des Diphenylmethans  $263^\circ$  ist, mehr ins Sieden gerät. Nach zehnstündigem Erhitzen hatte die Gasentwicklung fast vollständig aufgehört und war die Schmelze, deren Temperatur in der Stunde noch auf  $290^\circ$  gesteigert wurde, beendet. Dieselbe erstarrt beim Erkalten zu einem schwarzbraunen krystallinischen Kuchen. Zur Reinigung wurde sie mit 50 ccm Äther in einer Reibschale zerrieben. Dabei ging eine geringe Menge von unverändertem Diphenylmethan und die braunen Schwefelkrystalle in Lösung.

<sup>1</sup> B. 4. 384. — <sup>2</sup> B. 21. 780.

Die zurückbleibenden Krystalle wurden abgesaugt und mit etwas gewaschen. Das Produkt stellte so ein grauweißes krystallinisches, dessen Menge 15 g betrug, das nach dem Umkrystallisieren aus in war.

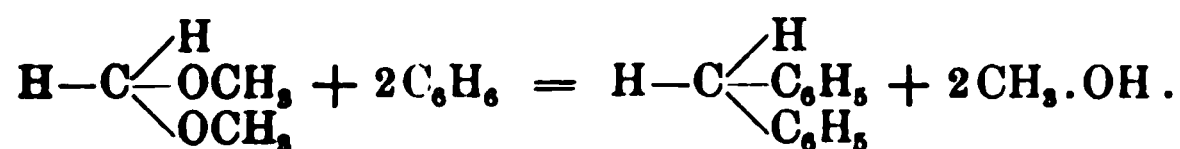
Die Methode ist z. B. der älteren Methode der Darstellung des Tetralylens nach BEHR,<sup>1</sup> die im Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Silber (siehe dort) besteht, bei weitem vorzuziehen.

### Schwefelsäure.

Die stark wasseranziehende Kraft der konzentrierten Schwefelsäure läßt uns sehr brauchbares Kondensationsmittel vermuten, was sie denn auch ist. Doch sei gleich bemerkt, daß auch verdünntere Säure sich zu diesem Zweck eignen kann.

Um die Übersicht zu erleichtern werden wir erst Kondensationen, bei aliphatischen und aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen in Betracht besprechen. Hierauf sollen die folgen, an denen hydroxylierte Körper beteiligt sind. Daran schließen sich Fälle, in denen verdünnte Schwefelsäure Anwendung gefunden hat. Sodann gehen wir zu solchen über, wo mit dieser Kondensation zugleich eine Sulfierung oder Oxydation verbunden ist. Danach kommen wir zu inneren Kondensationen. An diese reiht sich die Chinolinsynthese nach SKRAUP an, und schließlich werden wir besprechen, in denen die Schwefelsäure eine der Kondensation entzogene Wirkung ausübt, indem gerade sie Körper veranlaßt, einmal die Menge des Wassers aufzunehmen.

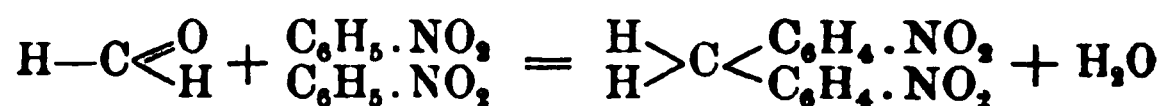
Die ehemals ziemlich schwierige Beschaffung von Formaldehyd  $\text{H}-\text{CHO}$  wird heute häufig an seiner Statt das in vieler Beziehung ähnlich reagierende  $\text{H}-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  zu nehmen. Heute ist ja Formaldehyd bequem zu haben. v. BAEYER<sup>2</sup> kam so zum Diphenylmethan, daß er Benzol und Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte



Die Arbeiten v. BAEYERS ist daher lange bekannt, daß sich Formaldehyd leicht mit den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe kondensiert. Da nun im allgemeinen die Nitrogruppe den Eintritt weiterer Substituenten erschwert — so wirken z. B. die Halogene leicht auf Benzol ein und sie unter gleichen Bedingungen nicht mit Nitrobenzol reagieren, so läßt sich wohl das Benzol, aber nicht das Nitrobenzol, mit Nitroformaldehyd kondensieren — so war es zweifelhaft, ob Formaldehyd, der hier sei gleich erwähnt, sonst in Bezug auf seine Kondensationsfähigkeit so ziemlich analog dem Nitrobenzaldehyd verhält, mit Nitrokörpern sich würde. Doch ergibt der Versuch ein günstiges Resultat, indem Formaldehyd sich leicht mit den Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe kondensiert, wenn man ein Gemisch der betreffenden Körper, in

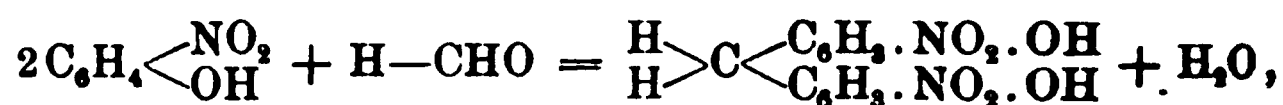
<sup>1</sup> 752 und *Ann.* 235. 221. — <sup>2</sup> *B.* 6. 221.

konzentrierter Schwefelsäure gelöst, längere Zeit stehen läßt bzw. auf dem Wasserbade erwärmt. Allzustarkes Erwärmen beeinträchtigt die Reinheit der entstehenden Produkte in hohem Grade. So erhält man auf diesem Wege aus Formaldehyd und



Nitrobenzol das Dinitrodiphenylmethan.<sup>1</sup> Die so entstandenen Methane lassen sich am leichtesten durch Umkrystallisieren aus konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgende Krystallisation aus Alkohol oder Benzol in den reinen Zustand überführen.

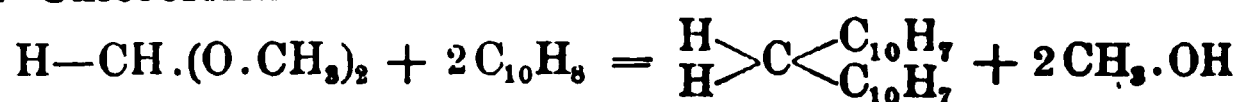
Schwefelsäure kondensiert z. B. weiter auch Formaldehyd mit o-Nitrophenol zu dem entsprechenden Diphenylmethanabkömmling.<sup>2</sup> Man mischt z. B. in 200 Teile konzentrierte Schwefelsäure unter Eiskühlung und Umrühren zunächst 56 Teile (2 Mol.) o-Nitrophenol und dann allmählich 15 Teile Formaldehyd als 40 prozentige wässrige Lösung ein. Nach 24 Stunden Digerieren unter Erwärmen bis auf 50° wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, allenfalls unverändertes o-Nitrophenol mit Wasserdampf übergetrieben und der zurückbleibende feste gelbe Körper, das Dinitrodioxydiphenylmethan



abfiltriert, und hernach aus Xylol umkrystallisiert.

Ganz wie o-Nitrophenol verhalten sich bei diesem Verfahren o-Nitrophenetol sowie p-Nitrophenol,<sup>3</sup> p-Nitrophenetol, m-Nitrophenol<sup>4</sup> und m-Nitrophenetol.

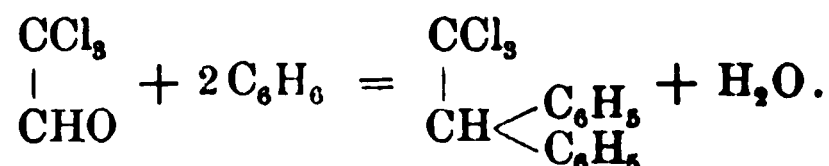
Wie mit Benzol kondensiert sich Formaldehyd auch mit Naphtalin. Erhielt GRABOWSKI<sup>5</sup> durch allmähliches Zugabe von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung von 5 Teilen Naphtalin und 1 Teil Mg in 20 Teilen Chloroform



das Dinaphtylmethan.

Weniger als der Acetaldehyd hat sein dreifach gechlortes Derivat Chloral zu derartigen Synthesen Verwendung gefunden.

So brachte BAEYER<sup>6</sup> ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. C mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Allmählich erwärmt sich die Masse beim Umschütteln, weshalb man kühlt. Darauf trennt man die oben schwimmende, blau gefärbte Schicht ab und schüttelt das untere mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, bis alles zu einem Krümel wird, welchen man mit Wasser wäscht und durch Umkrystallisieren reinigt.



Die Ausbeute an dem auf diesem Wege sich bildenden Trichlordiphenylmethan ist quantitativ.

<sup>1</sup> D. R.-P. 67001. — <sup>2</sup> D. R.-P. 72490. — <sup>3</sup> D. R.-P. 73946.

<sup>4</sup> D. R.-P. 73951. — <sup>5</sup> B. 7. 1605. — <sup>6</sup> B. 5. 1098.

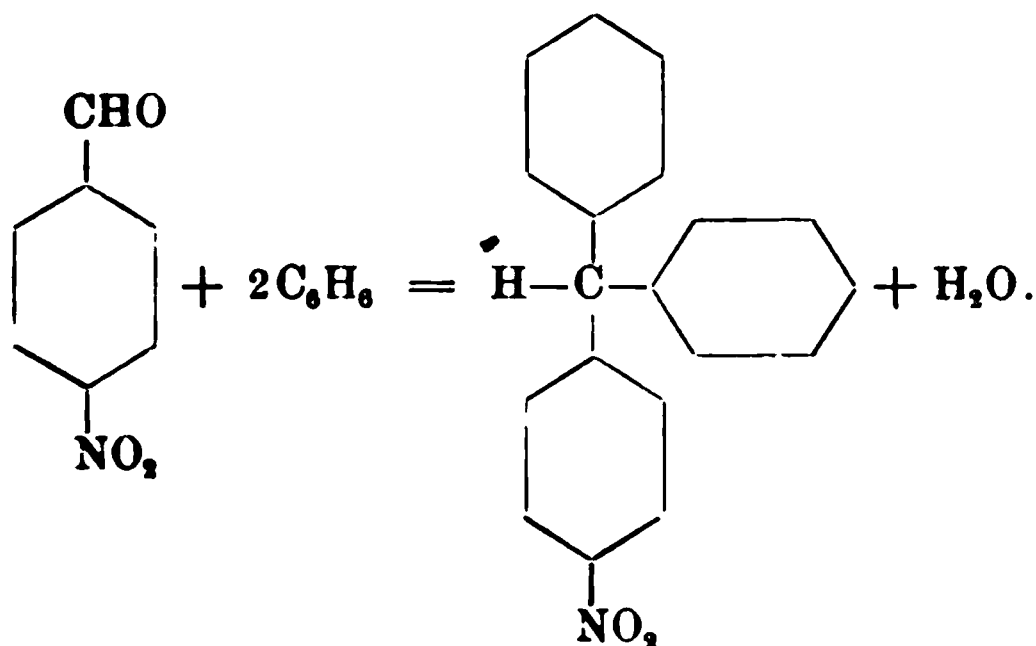
BAEYER<sup>1</sup> löste in 1 Mol. Chloral 2 Mol. Thymol auf, und brachte unter Rührung und Umrühren etwa die vier- bis fünffache Menge Schwefelsäure mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt war, zu.



Es schied sich das Dithymyltrichloräthan als weiche Masse ab, die allmählich körnig wurde.

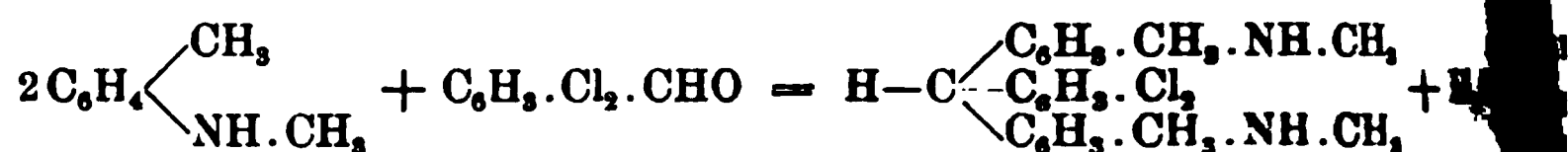
Aldehyde der Fettreihe verbinden sich also nach v. BAEYERS Untersuchung bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe gegen zwei Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht wird. Diese Eigenschaft der Aldehydgruppe zeigt sich aber nicht ohne Ausnahme, wenn dieselbe mit Benzol in Verbindung tritt; so liefert Formaldehyd mit größter Leichtigkeit Diphenylmethan, während Benzaldehyd ohne Zusatz auf Benzol ist. TSCHACHER<sup>2</sup> hat dann gefunden, daß man die kondensierende Wirkung der Phenylgruppe durch Nitrierung derselben aufheben kann, indem Metanitrobenzaldehyd sich mit Benzol, Toluol u. s. w. nach BAEYERS Methode leicht kondensieren läßt. Das Benzolkondensations-

— Metanitrotriphenylmethan — ist ein langsam krystallisierendes Produkt, welches beim Umkrystallisieren aus Ligroin in Krystallen erhalten wird. TSCHACHER<sup>3</sup> hat weiter gefunden, daß auch der Paranitrobenzaldehyd zu derartigen Kondensationen brauchbar ist, und benutzt dieses folgender Art, um Mononitroparatritphenylmethan oder seinen Homologen zu kommen. Er vermischt z. B. 5 Teile Paranitrobenzaldehyd und 20 Teile Benzol (Toluol, Xylol) mit 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, und läßt unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis der Paranitrobenzaldehyd verbraucht ist, was bei Anwendung kleinerer Mengen bis zu zwei Tagen dauern kann. Nach dem Zusatz von Wasser wird dann das Benzol abdestilliert, und das ausgeschiedene Mononitrotriphenylmethan aus Alkohol umkrystallisiert.



Der Nitrobenzaldehyd verhält sich auch der Dichlorbenzaldehyd ähnlich. Für die Darstellung krystallisiert man 60 Teile Monomethyl-o-toluidin mit 44 Teilen Dichlorbenzaldehyd, 60 Teilen Alkohol und 25 Teilen Schwefelsäure unter Rühren 24 Stunden auf dem Wasserbade, so hat sich Dimethyldiamidodichlorphenylmethan<sup>4</sup> gebildet.

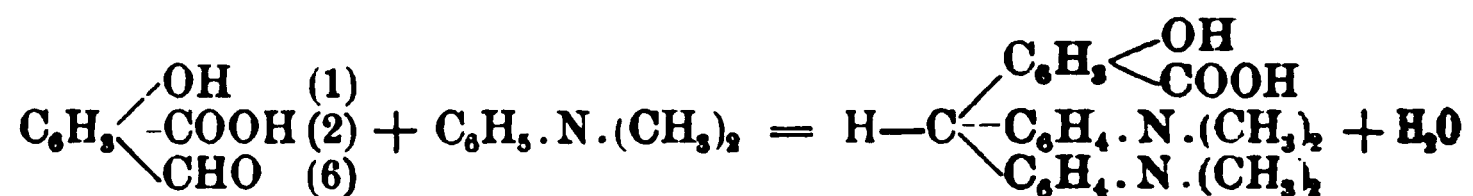
1. 1197. — 2. B. 19. 2463. — 3. D. R.-P. 40340. — 4. D. R.-P. 71370.



Zur Isolierung dieser Leukobase übersättigt man hierauf mit Natriumtreibt die eventuell unangegriffenen Öle mit Wasserdampf ab, und kocht das zurückbleibende Kondensationsprodukt wiederholt mit Wasser aus. Oxydation zum Farbstoff siehe beim Bleisuperoxyd.

Auch sonstige Nebengruppen erhöhen die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe, wie wir das z. B. bei der Aldehydosalicylsäure sehen.

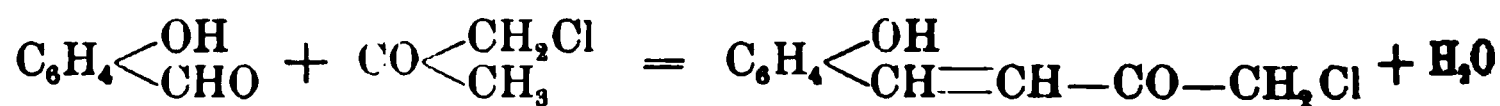
Erhitzt man z. B. 5,9 kg o-Aldehydosalicylsäure<sup>1</sup>



mit 9,2 kg Dimethylanilin und 4 kg konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Tag lang auf 90°, so kondensieren sich diese miteinander. Die Masse wird dann mit Sodalösung alkalisch gemacht, das überschüssige Dimethylanilin durch Dampfstrom übergetrieben und der Rückstand mit Salzsäure übersäuert, filtriert hierauf von geringen Mengen unveränderter o-Aldehydosalicylsäure und neutralisiert mit Alkalikarbonat, wobei die Leukokarbonsäure der Dimethyldiamidotriphenylmethanoxykarbonsäure ausfällt. Dieselbe stellt man beim Trocknen ein graublaues Pulver dar, das in Alkalihydraten und Säuren leicht löslich ist. Die Oxydation dieser Leukobase zum Farbstoff erfolgt mittels eines Superoxyds in einer der im Kapitel „Oxydation“ beschreibenden Arten.

Konzentrierte Schwefelsäure kondensiert auch aromatische Aldehyde mit Aceton, und solchen Abkömmlingen des Acetons, in denen sein hierin bedingt erforderlicher Rest  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$  noch enthalten ist. Wird Salicylaldehyd mit Aceton gemischt, und sodann in die mittels Eis gekühlte Mischung die entsprechende Menge Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren in kleinen Mengen und solchen Zeitintervallen eingetragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit 25° nicht übersteigt, so erhält man eine dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn sie unter stetigem Umrühren in viel Wasser gegossen wird, ein violetter breiartiger Niederschlag abscheidet, der in Wasser beinahe unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag ist das Kondensationsprodukt und wird getrocknet.

Bei Anwendung von Chloraceton erhält man



das entsprechende gechlorte Produkt. Auch mit Methylbutylketon, Essigsäure u. s. w. vollzieht sich daher die Reaktion.

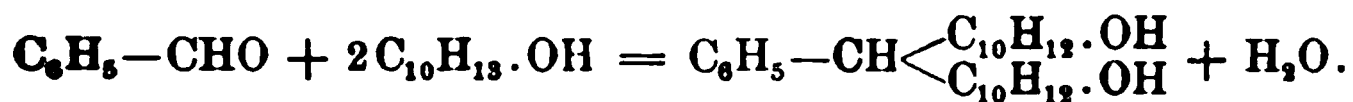
Wenn wir anzugeben hatten, daß Benzaldehyd sich durch Schwefelsäure nicht mit Kohlenwasserstoffen kondensieren läßt, so zeigt die folgende Angabe, daß er sich aber z. B. mit Phenolen, wie Thymol, wohl vereinigen läßt.

Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Thymol und 10 ccm Schwefelsäure (aus 4 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser bere-

<sup>1</sup> D. R.-P. 80950. — <sup>2</sup> D. R.-P. 110520.



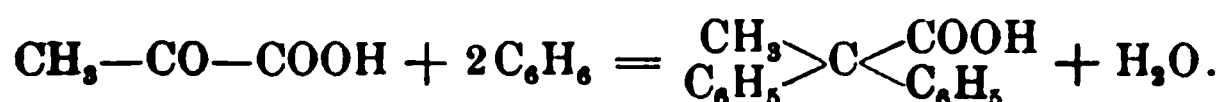
man die ersten 5 ccm tropfenweise, und nach einigem Erkalten die 5 ccm unter Umschütteln zufügt, so erstarrt das Ganze zu Krystallen thymylphenylmethan:



68 statt 73 g.

Die Brauchbarkeit der Schwefelsäure für Ketonkondensationen zeigt uns

RTINGER<sup>1</sup> kam zur  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure (Methyldiphenylessigsäure), in das zehnfache Volumen auf  $-10^\circ$  abgekühlter konzentrierter Essigsäure Brenztraubensäure vorsichtig eintröpfelte, so daß die Temperatur über  $0^\circ$  stieg, dann Benzol zugab und umschüttelte. Das Benzol geht durch die kalte Säure.

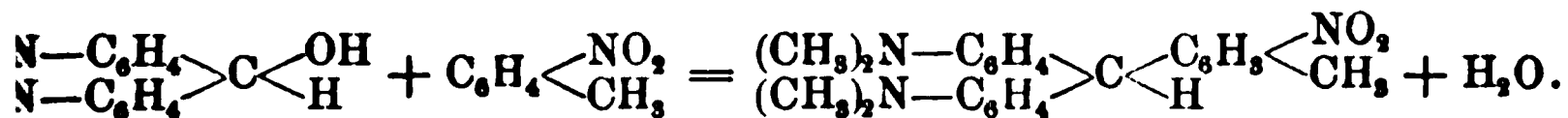


man hierauf das Gefäß aus der Kältemischung, so ist die Reaktion beim Umschütteln bald beendet, bevor die Temperatur der Flüssigkeit noch erreicht. Oberhalb dieser tritt tiefer greifende Zersetzung ein.

Die Kondensation zwischen Aldehyd und Phenol mußten wir bereits im Zusammenhang halber anführen. Weitere Phenolkondensationen von größter technischer Wichtigkeit lernen wir nunmehr kennen.

Wir erfuhren bereits in der Einleitung dieses Kapitels, mit welcher Leichtigkeit sich, ohne daß ein Kondensationsmittel nötig ist, die tetraalkyl-Benzhydrole mit Aminen vereinigen. Während auch schon besprochen wurde, daß zur Kondensation zwischen Benzhydroly selbst und Benzol Phosphor- oder Phosphoranhydrid notwendig ist, vereinigen sich die tetraalkylierten Diamidohydrole mit den Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe, auf die sie direkt kaum wirken, besonders gut in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zu Leukoverbindungen. Dieses wurde beobachtet beim Monochlorbenzol, o-Chlortoluol, p-Chlortoluol, o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol u. s. w., und zwar reagieren die Haloidbenzole bzw. -toluole mit tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von  $66^\circ$  B. bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während sich p-Toluol erst bei  $110-120^\circ$ , p-Nitrotoluol bei  $180-190^\circ$  mit den Diamiden kondensieren. Wird in den letzten beiden Fällen anstatt der Säure die  $10^\circ$  B. monohydratische Säure verwendet, so reagieren die betreffenden Diamide ebenfalls schon bei  $100^\circ$  bzw. bei  $150-160^\circ$ .

10 kg Tetramethyldiamidobenzhydroly werden z. B. mit 5 kg Paranitrotoluol fein verrieben und ohne Abkühlung in 45 kg monohydratische Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen.



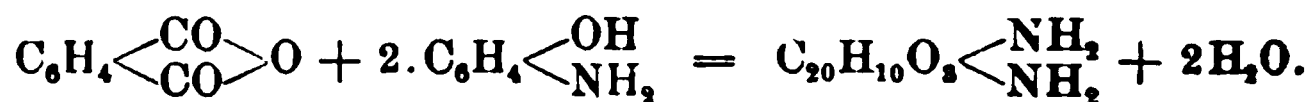
Die Masse erwärmt sich dabei auf ca.  $90^\circ$  und zeigt eine braungelbe Farbe. Beim näheren Erhitzen auf  $150-160^\circ$  unter stetigem Umrühren geht die braune Farbe in ein helleres Rötlichbraun über. Es ist dies das Zeichen,



daß die Kondensation beendet ist. Wenn eine Probe, in Wasser gelöst mit essigsaurem Natrium und Essigsäure versetzt und erwärmt, keine blaue Färbung mehr zeigt, wird das Ganze in viel Eiswasser gegossen, nach einiger Zeit abfiltriert. Das überschüssig angewendete p-Nitrophenol bleibt dabei auf dem Filter zurück, während aus dem Filtrat zunächst Neutralisieren mittels Natronlauge schliesslich durch Zusatz von wenig Natrium die entstandene Leukobase in grünlichen Flocken ausgefällt.

Während man durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle O$  mit Resorcin  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}\rangle$  das Fluorescein  $C_{20}H_{10}O_3$  erhält (siehe Seite 657), läßt sich das Rhodamin  $C_{20}H_{10}O_3 \cdot (NH_2)_2$  durch direktes Zusammenschmelzen von Phtalsäure mit 2 Mol. m-phenol  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} OH \\ NH_2 \end{smallmatrix}\rangle$  darstellen. Hier ist zum Schutze der Amidogruppe Mitwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in starkem Überschuß erforderlich.

Man trägt z. B., um zum ersten Gliede der Rhodaminreihe zu kommen, 1,4 kg krystallisiertes salzsaures m-Amidophenol<sup>1</sup> in 10 kg Schwefelsäure 66° B. nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt nach ständiger erfolgter Auflösung 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt 3—4 Stunden auf 180—190°.



Nach dem Erkalten wird die dunkel rotbraune Schmelze in ca. 800 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rhodamin abfiltriert und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem salzhaltigem Wasser vollends gereinigt.

Hat man aber im Metaamidophenol die beiden Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt, so kann die Herstellung des sich alsdann ergibt Tetramethylrhodamins wieder durch direktes Zusammenschmelzen derselben Komponenten erfolgen. Zur Darstellung desselben erhitzt man einfach in einem mit Rührwerk versehenen emaillierten Kessel mittels eines Ölbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid bei möglichst verhindertem Luftzutritt während 4—5 Stunden auf 170°. Das krystallinische metallisch grüne Schmelzprodukt besteht hauptsächlich aus dem phtalsäuren Salz des Tetramethylrhodamins, welches aus dem Schmelzprodukt umkrystallisiert wird.

Mit Derivaten der Naphtalinreihe scheinen solche Kondensationen leicht zu verlaufen. So mischte KÖNIGS<sup>2</sup> 40 g Dihydronaphtalin mit 40 ccm Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Abkühlen und liefs unter häufigem Umschütteln das Gemisch 24 Stunden stehen. Hierbei die Produkte zugleich Gelegenheit hatten, sich zu acetylieren, so wurden die Acetylgruppen hernach durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wieder abgespalten werden. Überhaupt ist die Reinigung des Rohproduktes in einer Menge von 70% durch einfache Addition entstandenen Tetrahydronaphtalins  $C_{10}H_{11}-C_6H_4-OH$  eine recht umständliche.

<sup>1</sup> D. R.-P. 44002. — <sup>2</sup> B. 24. 180.

man sieht hieraus, daß, wenn derartige Kondensationen ein Lösungsmittel für das Ausgangsmaterial oder ein Verdünnungsmittel erfordern, man so wenig wie möglich nicht wählen wird, sondern ein Mittel, welches Nebenreaktionen nicht zu veranlassen vermag.

Die Überführung der von uns bei den Aluminiumchloridsynthesen kennen wir. Chlorbenzoyl-o-benzoesäure in Chloranthrachinon<sup>1</sup> zeigt uns die Brauchbarkeit der Schwefelsäure für innere Kondensationen.



Ausführung der in der Gleichung wiedergegebenen Reaktion wird 1 Teil Benzoylbenzoesäure in 10 Teilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst und einige Stunden 100—160° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Masse in Wasser, worin sich das Chinon ausscheidet. Man filtriert, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung, schließlich wieder mit Wasser nach und erhält das Produkt. Was an der Reaktion besonders auffällt, ist, daß die zu erwartende Abspaltung von Salzsäure hier nicht eintreten soll.

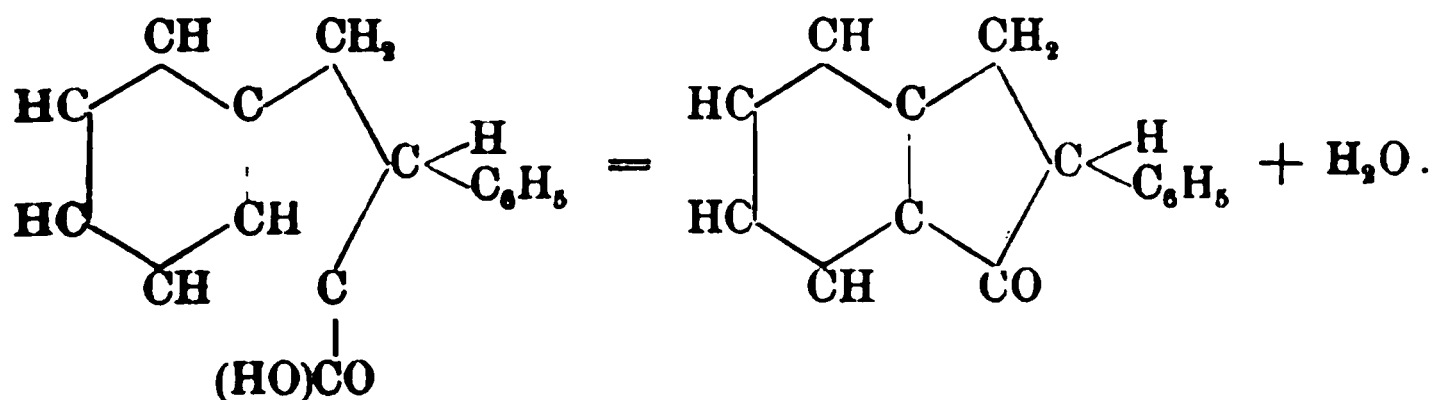
Auf gleicher Weise werden die p-Methoxy-o-benzoylbenzoesäure<sup>2</sup> und die m-Methoxybenzoylbenzoesäure,<sup>3</sup> unter dem Einfluß heißer Schwefelsäure in entsprechenden Anthrachinone umgewandelt, und entsprechend verhalten sich auch andere substituierte Benzoylbenzoesäuren, besonders die Dialkylbenzoylbenzoesäuren.<sup>4</sup> Dazu löst man z. B. 1 Teil Dimethylamidobenzoylbenzoesäure<sup>5</sup> in 5—10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt. 3 Minuten hindurch hält man diese Lösung auf 175°, womit die Umwandlung beendet ist.



Man isoliert das Anthrachinonderivat, indem man die Lösung in Wasser gießt und den entstandenen Niederschlag abfiltriert.

MILLER und ROHDE<sup>6</sup> erhielten, indem ihnen, wie bei anderen Hydrindonden, konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel diente, aus Phenylhydrozimtsäure

Phenylhydrozimtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  das Phenylhydrindon zufolge der folgenden Gleichung:



Je 10 g der getrockneten und pulverisierten Phenylhydrozimtsäure wurden in 10 g konzentrierte Schwefelsäure bei 140° eingetragen, einige Augenblicke —

<sup>1</sup> D. R.-P. 75288. — <sup>2</sup> Ann. 234. 239. — <sup>3</sup> B. 28. 312. — <sup>4</sup> B. 27. R. 655.  
<sup>5</sup> D. R.-P. 108837. — <sup>6</sup> B. 25. 2096.

bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schmelzige Flüssigkeit auf gestoßenes Eis gegossen. Die Menge des letzteren wird bemessen, daß sie das Dreifache der bei der Wiederholung des Verfahrens insgesamt verwendeten Schwefelsäure betrug.

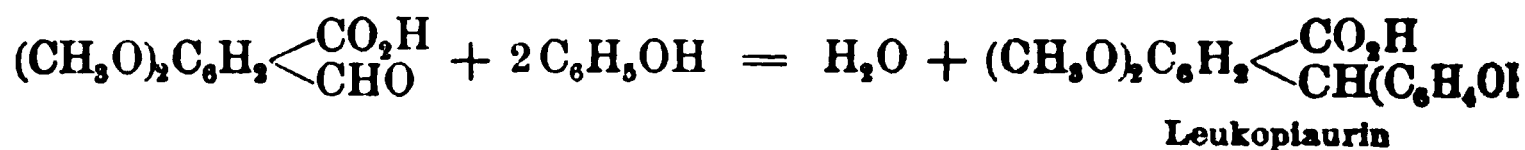
Die resultierende milchige Flüssigkeit scheidet das gebildete Phenylhydrindon beim Stehen in weißen, krystallinischen, ätherlöslichen Flocken ab. Daneben ist ein Öl vorhanden, welches zum Vorschein kommt, wenn die Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt. Das Phenylhydrindon geht in Lösung, während sich das in Äther unlösliche Öl als dünne Schicht an der Oberfläche des Äther und den wässerigen Teil der Flüssigkeit einschiebt. Beim Stehen wird das Öl allmählich krystallinisch.

Durch Destillation der zur Entfernung saurer Bestandteile zunächst mit Soda und dann mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung erhält man Phenylhydrindon im Rückstand als ein dickes gelbliches Öl, das beim Erhitzen zu einer fast weißen krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute beträgt im Mittel etwa 30% vom Gewicht der angewandten Phenylhydroxyessigsäure.

Bei solchen inneren Kondensationen setzen manche Phosphorsäure rauchende Schwefelsäure zu.

Daß verdünnte Schwefelsäure für Kondensationen der konzentrierten vorzuziehen sein kann, ergibt sich z. B. aus den Arbeiten BISTRZYCKI<sup>1</sup> und OEHLERTS,<sup>2</sup> die sich mit Kondensationsprodukten von o-Aldehydsäuren und Phenolen beschäftigen.

Vorher war nur eine o-Aldehydsäure, nämlich die Opiansäure  $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHO}$ , von LIEBERMANN und SEIDLER<sup>3</sup> bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure mit Phenol kondensiert worden und sie erhielten dabei einen Körper, den sie Opiaurin nennen und als Oxydationsprodukt eines in erster Phase entstehenden Leukopiaurins:



betrachten.

In der Absicht, diese Reaktion etwas eingehender zu studieren, trugen sie sie zunächst auf die einfachste o-Aldehydsäure, die Phtalsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHO}$ .

In einigen orientierenden Vorversuchen gelang es ihnen nun festzustellen, daß der Verlauf der Reaktion wesentlich bedingt wird durch die Konzentration der als Kondensationsmittel verwendeten Schwefelsäure. Besitzt sie die von LIEBERMANN und SEIDLER benutzte Konzentration von 66%, so entstehen aus der Phtalaldehyd- wie aus der Opiansäure gefärbte Verbindungen mit Phenolen. Verwendet man dagegen eine Schwefelsäure von 73%, so gelangt man zu farblosen Verbindungen.

In 20 g am besten auf etwa -10° abgekühlte 73prozentige Schwefelsäure trugen sie ein fein zerriebenes Gemisch von 5 g Phtalaldehyd und 4 g Phenol in kleinen Portionen, unter Umrühren ein. Die N

<sup>1</sup> Ann. 234. 241. — <sup>2</sup> B. 27. 2632. — <sup>3</sup> B. 20. 873.

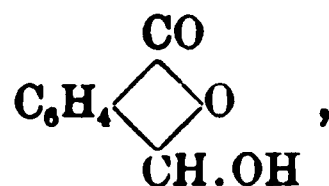
verkorkten Kölbchen 12 Stunden im Eisschrank stehen, wurde dann innig verrieben und unter Umrühren mit  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser über-  
 nach einigen Stunden, in denen die anfangs oft halbfeste Masse fest  
 ist, wird sie mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf  
 dem Porzellan getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60% der  
 von. Sie sinkt bei Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure.  
 Wenn ein großer Überschuss von Phenol angewendet wird, verläuft die  
 in der gleichen Weise.

Das erhaltene Rohprodukt krystallisiert aus seiner Lösung in heißem  
 bei langsamem Zusatz von heißem Wasser in weissen, zu Büscheln  
 in Nadelchen. Hatte die Phtalaldehydsäure sich wie ein wahrer  
 verhalten, so war ein Reaktionsprodukt von der Formel

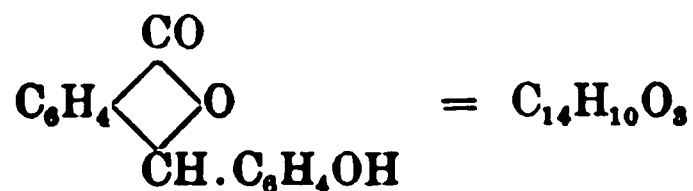


20.

Die Säure aber in ihrer desmotropen Form

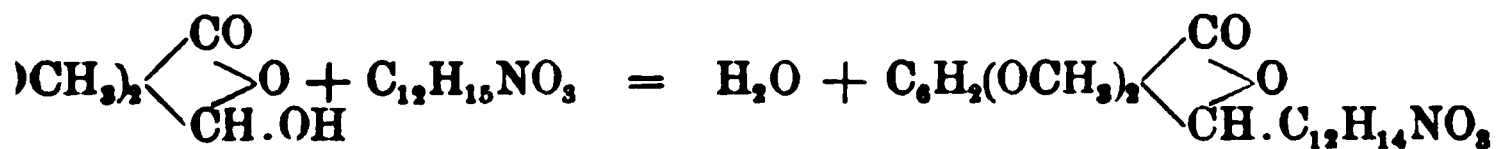


so war für das Kondensationsprodukt die Formel



lich, und die Untersuchung ergab dann, daß dieser letztere Körper,  
 phenylphtalid, entstanden war.

Die Ergebnisse veranlaßten wiederum später LIEBERMANN,<sup>1</sup> bei seinen  
 zu einer Kohlenstoffsynthese zwischen Opiansäure und Hydro-  
 und damit zum Narkotin nach der Gleichung:

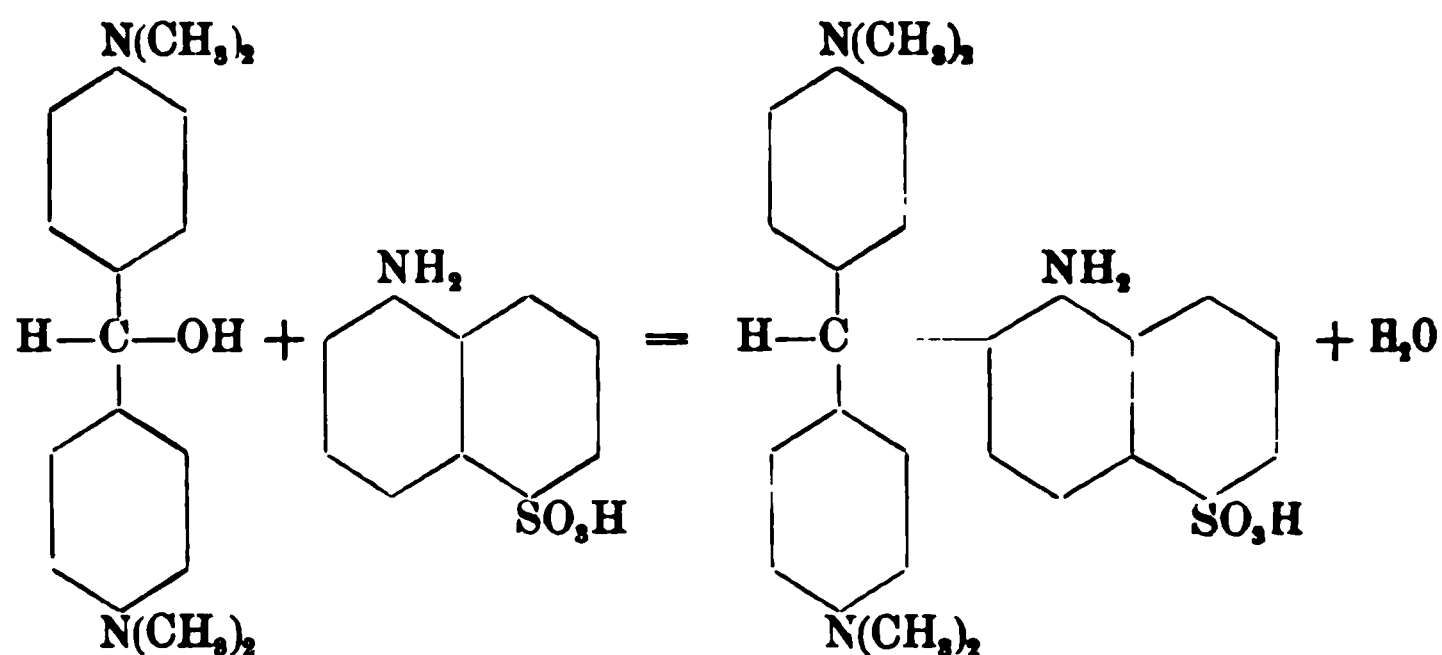


zu gelangen, sich jetzt ebenfalls verdünnter Schwefelsäure  
 an, indem er fand, daß sie sich hierzu vortrefflich eignet. Auch  
 eine Schwefelsäure von etwa 73% Gehalt an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche er  
 soviel konzentrierter anwendete, als die benutzte Menge Base zur  
 in ihr Sulfat Schwefelsäure beansprucht. Man trägt die fein  
 Mischung von Opiansäure und Hydrokotarnin, welche offenbar  
 in Salzbildung zusammenbackt, in ihr  $2\frac{1}{2}$  faches Gewicht dieser  
 Säure, die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, ziemlich schnell  
 in man für eine gute Durchmischung der Masse sorgt, die sich so  
 färbt. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, und trägt  
 Produkt in Eiswasser ein. Gewöhnlich fällt noch etwas unveränderte  
 aus, die man durch Filtration zurückgewinnt. Das Filtrat wird  
 schüssige Sodalösung krümlig gefällt. Diese Fällung läßt sich

sehr gut aus Alkohol umkrystallisieren, in dem die Verbindung in der Hitze stark löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig. Er bezeichnet die Verbindung, welche mit dem I gleich zusammengesetzt ist, als Isonarkotin.

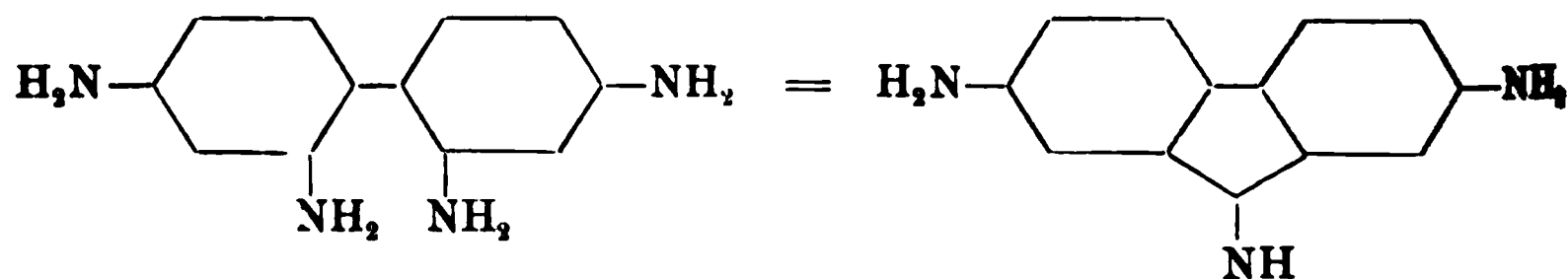
Auch in der neueren Patentlitteratur begegnen wir der verdünnten als Kondensationsmittel, und wird sie auch dort vielleicht bald zu Bedeutung gelangen.

So sollen 27,5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol<sup>1</sup> mit 22,3 kg  $\alpha$ -Aminaminsulfosäure in einer Lösung von 20 kg Schwefelsäure von 66 500 Liter Wasser so lange auf ca. 80° erhitzt werden, bis kein Hyd nachzuweisen ist und sich eine Probe glatt in Soda auflöst. Die gefärbte Lösung läßt man erkalten, wobei sich das Kondensationspr



also eine Sulfosäure, in der die Amidogruppe des Naphtalinkerns Orthostellung zum Methankohlenstoff befindet, in schwach gelb g Krystallen abscheidet. (Siehe den Ersatz dieser Amidogruppe da Sulfogruppe im Kapitel „Sulfieren“.)

Nach TÄUBER kann die verdünnte Schwefelsäure nach Art der 8 (siehe dort) bei seiner Synthese eines Karbazolderivats verwandt werden erhitzt dazu 1 Teil schwefelsaures m-Diamidobenzidin mit 5 Teilen zentiger Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 180°. Nach dem l findet man in demselben das schwefelsaure Diamidokarbazol



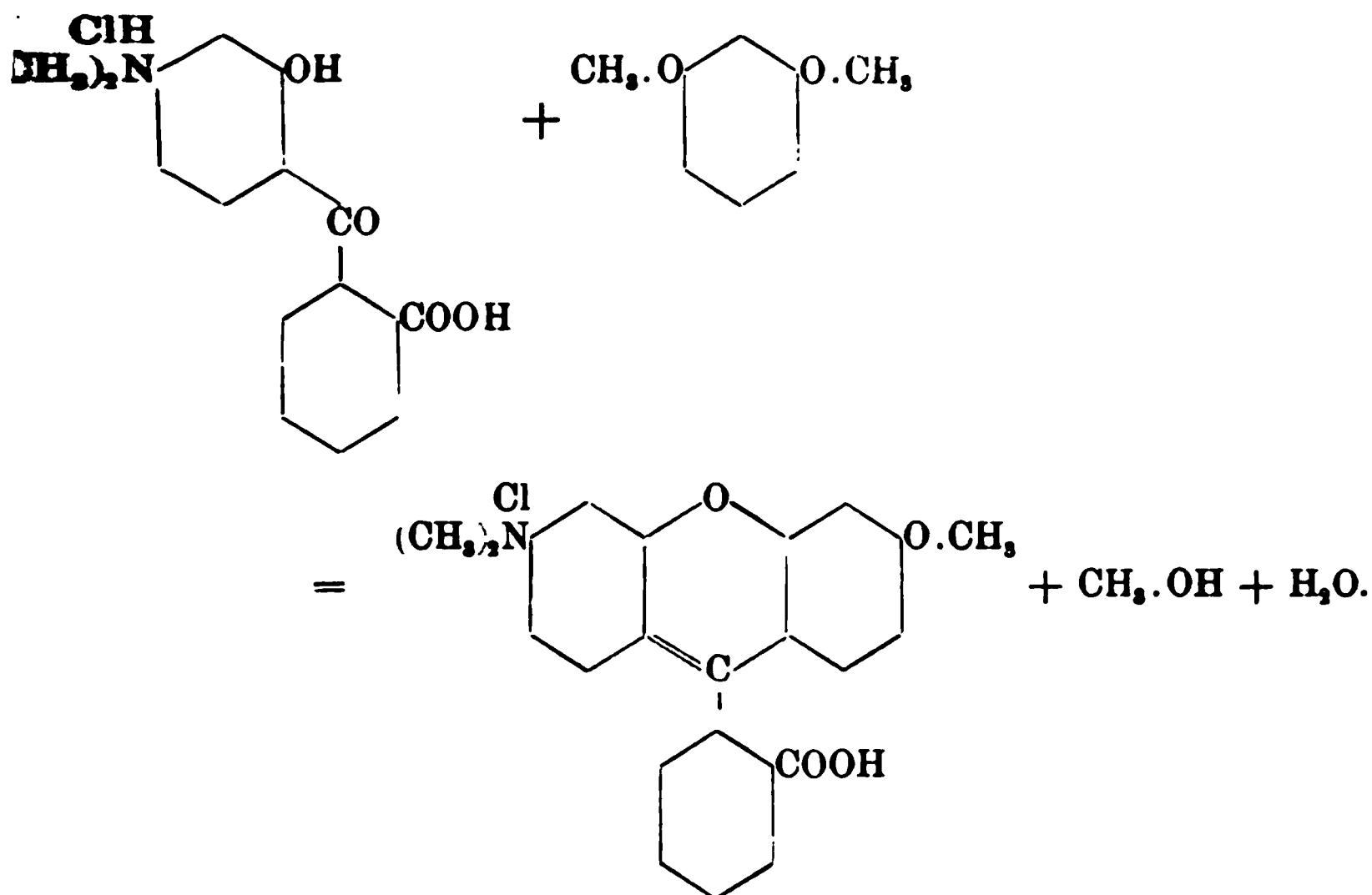
als schwach grau gefärbte krystallinische Masse ausgeschieden.

Im Anschluß daran, daß Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure<sup>2</sup> Resorcin durch 50 prozentige Schwefelsäure kondensieren läßt, wurde gefunden, daß nicht nur Resorcin, sondern auch dessen Mono- und äther mit genannter Ketonsäure unter Bildung von „Rhodoläthern“ in treten. Die Tendenz zur Rhodolbildung ist eine so stark ausgesproch bei Anwendung von Monomethylresorcin der Methankohlenstoff der

<sup>1</sup> D. R.-P. 97286. — <sup>2</sup> D. R.-P. 58165. — <sup>3</sup> D. R.-P. 85931 u. 1064

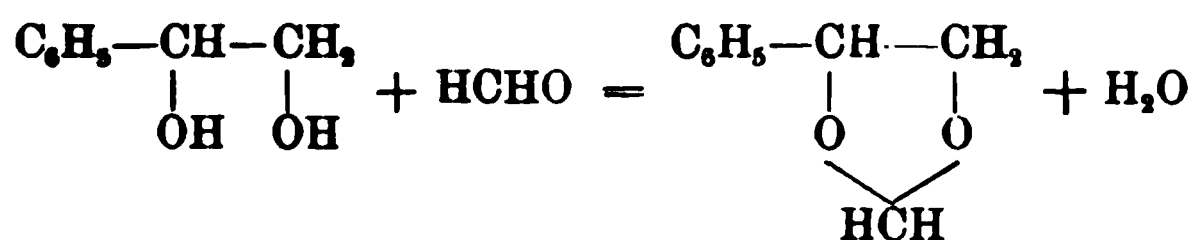
<sup>4</sup> D. R.-P. 122289.

die Parastelle zur alkylierten Hydroxylgruppe aufsucht und daß sogar mit so indifferente Dimethylresorcin unter Abspaltung von Methyl- in glatter Weise reagiert.



man werden z. B. 28,5 kg Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure in 180 kg Schwefelsäure von 66° B. und 90 kg Wasser gelöst und wird alsdann eine Lösung von 12,4 kg Monomethylresorcin oder 13,8 kg Dimethylresorcin in ca. 50 kg Methylalkohol zugefügt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet. Man gießt hierauf in Wasser, wobei das Kondensationsprodukt zuerst als Harzmasse ausfällt, die jedoch nach mehrstündigem Rühren zu einer Krystallmasse erstarrt.

Die Kondensation mit verdünnter Schwefelsäure hat auch zum künstlichen Jasminöl geführt. VERLEY<sup>1</sup> erhitzt dazu im Wasserbade 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66% und 100 g Formaldehyd von 40%, worauf nach kurzer Zeit ein Öl auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches schwimmt. Nach Extraktion mit Äther wird es im Vakuum rektifiziert. Es ist wohl Methylenephenylglykoläther, der nach der Gleichung



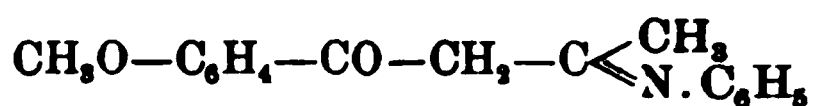
bestanden ist. Man kann in dieser Synthese sowohl das Phenylglykol wie auch Formaldehyd durch Homologe ersetzen, was zu homologen Produkten führt.

Daß die Schwefelsäure neben der Kondensation zugleich sulfierend wirken kann, kann nichts Auffallendes haben. So fanden BESTHORN und JAEGLÉ,<sup>2</sup>

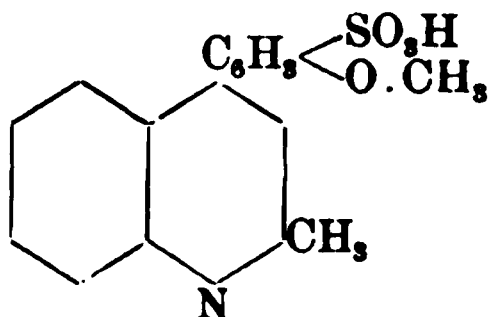
<sup>1</sup> D. R.-P. 109176. — <sup>2</sup> B. 27. 911.

daß im Gegensatz zum Anilid des Benzoylacetons, welches sich mit Schwefelsäure zum Chinolinderivat kondensieren läßt, wenn man Methoxybenzoylacetone ausgeht, man sulfierte Methoxyphenylchinaldin erhält, was offenbar durch die Anwesenheit des leicht sulfierbaren Anilins bedingt ist.

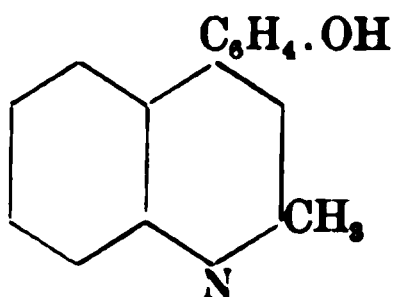
So wirkt also konzentrierte Schwefelsäure auf die Anilide der Methoxybenzoylacetone



so ein, daß z. B. eine Sulfosäure des 3-Methoxyphenylchinaldins entsteht



welche beim Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sowohl die Sulfogruppe als auch das Methyl des Methoxyls verliert und in



$\gamma$ -Phenolchinaldin übergeht.

Die Gewinnung des Phenolchinaldins gestaltet sich danach folgendermaßen:

Je 18 g des Anilids des p-Methoxybenzoylacetons werden in 100 ml konzentrierte Schwefelsäure allmählich eingetragen und die Lösung 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser auflöst. Die Masse wird jetzt in Eiswasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Von einem hierbei abgeschiedenen krystallinischen Nebenprodukt (3—4 g) wird abfiltriert und zum Filtrat ein Überschuß von Bariumkarbonat gegeben. Die unlöslichen Bariumverbindungen werden heiß abfiltriert und mit Wasser tüchtig nachgewaschen. Aus dem stark eingeeengten Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Bariumsalz in Krystallnadeln ab.

Versetzt man die heiße Lösung des Bariumsalzes mit der zum Auflösen des Baryts nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und filtriert, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrates freies Methoxyphenylchinaldinsulfosäure in feinen weißen Nadelchen ab. Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das  $\gamma$ -Paraphenolchinaldin

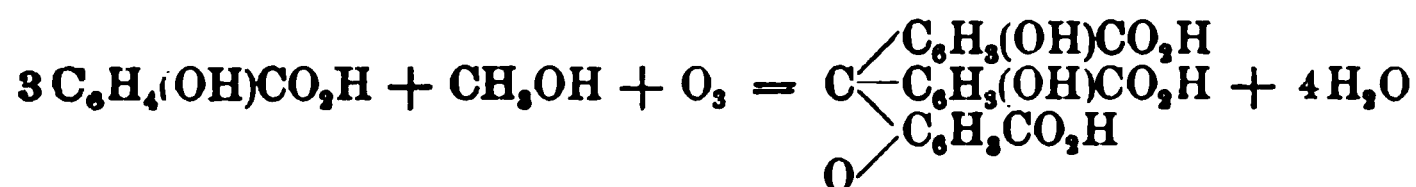
Die Möglichkeit, mit der Kondensation zugleich eine Oxydation zu bewirken, ist zuerst in einem Patente<sup>1</sup> ausführlich behandelt und von CARO<sup>2</sup> wissenschaftlich durchgearbeitet worden.

Durch das Patent wurde eine Methode bekannt, nach welcher man Salicylsäure oder durch Zwischenstufen aus der Salicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  oder

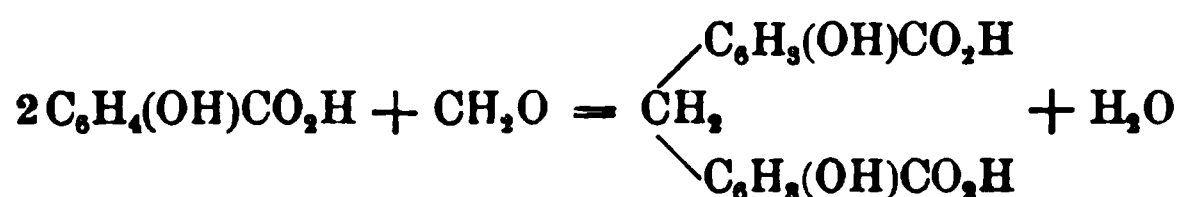
<sup>1</sup> D. R.-P. 49970. — <sup>2</sup> B. 25. 939.



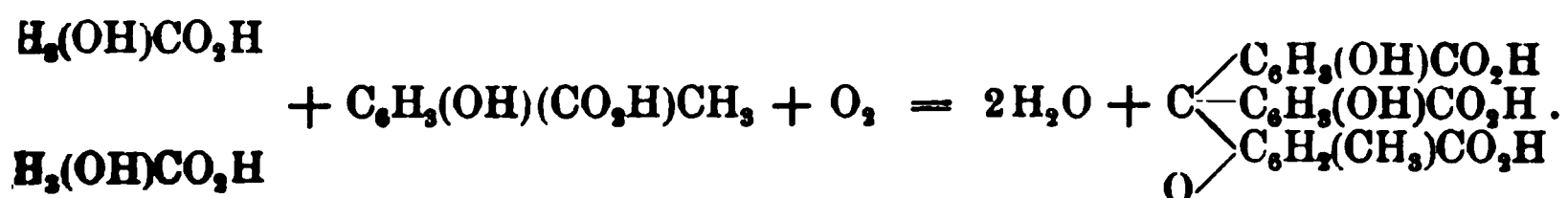
$\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  und Methylalkohol oder Formaldehyd bzw. Methylphenylmethandikarbonsäure und deren Methylhomologe darstellen kann. Zur Darstellung können zwei Wege dienen: 1. ein direkter, für die Methylphenylmethandikarbonsäure, indem 3 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) vermittelt konzentrierter Schwefelsäure und Natrium- oder Natriumbisulfit als Oxydationsmittel nach der Gleichung:



Methylphenylmethandikarbonsäure kondensiert werden, und 2. einen indirekten für die Darstellung der methylhomologen Aurintrikarbonsäure, indem zuerst als Zwischenprodukt durch Kondensation von 2 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd unter Gegenwart konzentrierter Salzsäure nach der Gleichung:



Methylphenylmethandikarbonsäure dargestellt und diese dann mit 1 Mol. Natriumbisulfit oder Natriumnitrits und konzentrierter Schwefelsäure kondensiert wird nach der Gleichung:

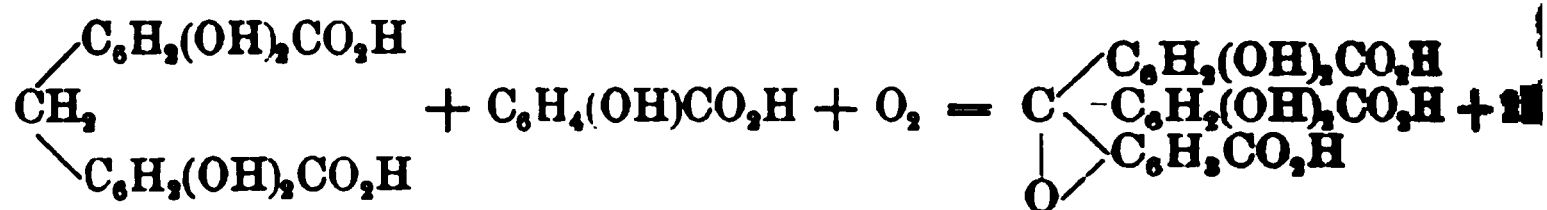


Die zweite Reaktion wird folgendermaßen ausgeführt. 2 Teile Methylphenylmethandikarbonsäure werden gut gemischt mit 1 Teil Salicylsäure in eine Nitrose Lösung von 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Natriumnitrit unter Umrühren in einer Reibschale eingetragen. Die dicke, metallisch glänzende Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Produkt wird nach der Methode gereinigt, die ZULKOWSKY<sup>1</sup> für das Dioxyaurin angegeben hat. Die Verbindung wird dazu in Alkali gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutralisiert.

Dabei fällt bei teilweisem Neutralisieren zuerst die schweflige Säure aus, während die Aurintrikarbonsäure in Form eines hellen amorphen Pulvers in Lösung bleibt. Beim Liegen an der Luft verliert die schweflige Säureverbindung einen Teil ihrer schwefligen Säure, indem sie dabei rötet. Durch Erwärmen auf 100° wird die schweflige Säure vollständig entfernt, wobei die Aurintrikarbonsäure als rotes, metallglänzendes Pulver hinterbleibt. Aus heißem 50 prozentigem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in reinem Zustande aus.

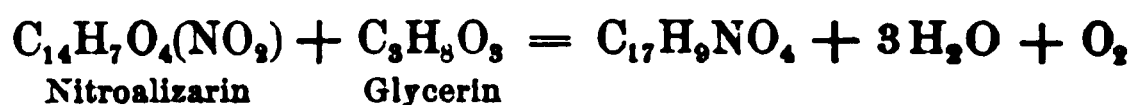
Diese Darstellung und Reinigungsmethode ist für alle Aurine anwendbar. Man erhält z. B. die Dioxyaurintrikarbonsäure durch Kondensation von

1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. Salicylsäure unter gleichzeitiger Oxydation nach dem gleichen Verfahren.

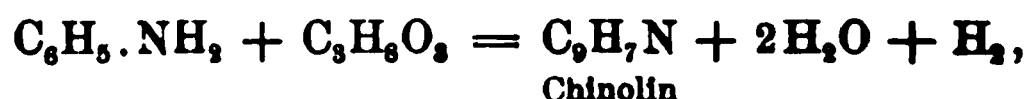


Wir schliessen hier nunmehr der SKRAUPsche Chinolinsynthese an, bei welcher, behufs Verbesserung der Ausbeute, die Reaktion aus dem Amidokörper disponibel werdende Wasserstoff gleichzeitig oxydiert wird. Fast 20 Jahre hat man in den für jeden Fall gewählten Nitroverbindungen das beste Oxydationsmittel gesehen, Jahre 1896 KNÜPPEL in der Arsensäure ein weit besseres Mittel gefunden.

Der Kolorist PRUD'HOMME<sup>1</sup> teilte 1877 mit, daß Nitroalizarin, erhitzt mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff gäbe. Aufserste sich dann gelegentlich einer Untersuchung dieses Alizarinblaus, inzwischen BRUNK nach einem technisch verwertbaren Verfahren die Wirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Alizarin und Nitroalizarin erhalten hatte, dahin, daß nach Untersuchungen das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend<sup>2</sup> wirke, sondern gleichzeitig eine höchst merkwürdige Synthese veranlasse (siehe auch Seite 629), die sich durch die Gleichung



ausdrücken lasse, und daß der Körper  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_4$  chinolinartiger Natur sei, da er bei der Destillation mit Zinkstaub keinen Kohlenwasserstoff, sondern Anthrachinolin liefere. SKRAUP<sup>3</sup> sah sich dadurch veranlaßt, die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin auf Nitrobenzol, den einfachsten Nitrokörper, zu untersuchen, welchem er Anilin zufügte, um die frei werdenden Sauerstoffe etwas leicht Oxydierbares darzubieten, das seinerseits dabei in Chinolin übergehen konnte,



und kam auf diese Art nach der Gleichung



wirklich zum Chinolin.

Man mischt 144 Teile Nitrobenzol mit 216 Teilen Anilin, 600 Teilen Glycerin (spezifisches Gewicht 1,24) und 600 Teilen Vitriolöl.<sup>4</sup> Die Mischung wird vorsichtig erhitzt, dann das Erhitzen noch einige Stunden am Wasserbad fortgesetzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das Nitrobenzol im Dampfstrom abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge gegeben und durch frei gemachte Chinolin ebenfalls mit Wasserdämpfen überdestilliert. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

<sup>1</sup> B. 11. 522. — <sup>2</sup> B. 11. 1646. — <sup>3</sup> M. Ch. 2. 141.

<sup>4</sup> Amerik. Pat. 241738.

sich bei dieser Synthese Anilin und Nitrobenzol durch Homologe ersetzen lassen, war dadurch die Möglichkeit, die verschiedenen Chinolinderivate zu gewinnen, gegeben, und diese Möglichkeit ist nach den verschiedensten Richtungen hin reichlich ausgenutzt worden. Die Methode giebt wohl beim Chinolin selbst eine gute Ausbeute, aber bei Chinolinderivaten, besonders den Nitrochinolinen, findet eine starke Konkurrenz statt, so daß die Ausbeute oft nur eine geringe ist. Von der Annahme ausgehend, daß diese Harzbildung wesentlich von der Nitroverbindung abhängt, hat KNÜPPEL<sup>1</sup> dann versucht, statt derselben ein anorganisches Oxidationsmittel anzuwenden und in der Arsensäure bzw. Metaarsensäure ein Arsenpentoxyd eines gefunden, welches in den meisten Fällen eine gute Ausbeute liefert.

Es ist selbstverständlich, daß bei der Darstellung von Chinolin und Chinolin unter Anwendung von Nitrobenzol oder Nitrotoluol diese ebenfalls eine gute Ausbeute beitragen, namentlich beim Chinolin, das sich leicht bildet. Die Ausbeute nach der SKRAUPschen Methode größer als nach der Arsenmethode, wenn man in beiden Fällen von derselben Menge Anilin ausrechnet, also das eine Mal das Nitrobenzol nicht mitrechnet. 38 g Anilin und Nitrobenzol liefern z. B. 40 g Chinolin, während man nach der Arsenmethode aus derselben Menge Anilin 35 g Chinolin erhält. Die 24 g Nitrobenzol haben also nur ein Plus von 5 g Chinolin erzeugt.

Bei der Darstellung des o-Toluchinolins erhält man nach SKRAUP eine Ausbeute von 47%, bei der Darstellung des Naphtochinolins noch erheblich größer, und SKRAUP bemerkt dazu: Nachdem auch bei Darstellung der Chinoline geringere Ausbeuten erzielt wurden als bei der vom Chinolin ausgeht, es, daß allgemein mit steigendem Molekulargewicht sich der Prozentsatz niedriger. Nach KNÜPPELS Verfahren erhält man aber auch in diesem Falle eine, wenn auch nicht quantitative, so doch sehr befriedigende Ausbeute, wie wir eben erfahren haben. Ebenso ist bei der Darstellung von m- und p-Chinolin die Ausbeute nach der SKRAUPschen Methode sehr gering. STIEBEL<sup>2</sup> erhielten z. B. bei Anwendung von 10 g Metanitril 1 g Metanitrochinolin und LA COSTE sagt bezüglich der Darstellung von Paranitrochinolin: „Es empfiehlt sich, nicht mehr als 25 g Paranitranilin einmal zur Reaktion zu bringen, sonst wird die ohnehin schon geringe Ausbeute noch geringer.“ Auch hier giebt die Arsensäuremethode viel bessere Resultate.

Die Reaktion verläuft so, daß die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird, beim Chinolin würde sie also nach der Gleichung erfolgen:



Es sei darauf hingewiesen, daß sich bei der Synthese der Chinoline die Verhältnisse bezüglich des Oxydationsmittels also umgekehrt gehaben, wie bei der Synthese des Fuchsins. Bei dieser ging man von der Arsensäure aus und ersetzte dieselbe später durch Nitrobenzol, bei den Chinolinderivaten ging man von letzterem aus und dann ergab sich, daß die Ausbeute oft besser durch Arsensäure ersetzt wird.)

Zum Chinolin kommt KNÜPPEL so:

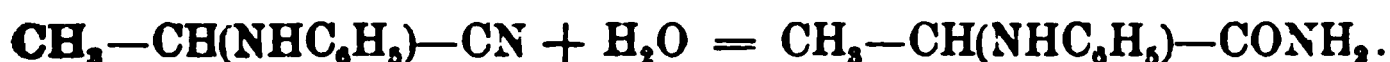
76 g Arsensäure, 145 g konzentrierte Schwefelsäure, 155 g Glycerin, 50 g Anilin werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben noch 2½ Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwa zurückgebliebenem Anilin im Wasserdampfstrom überdestilliert. Das Destillat setzt man mit Salzsäure im Überschuss, fügt dann Natriumnitrit hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt, und bis alles Diazobenzolchlorid zerstört ist. Hierauf übersättigt man mit Natronlauge, destilliert das Chinolin mit Wasserdampf über und wäscht das Destillat mit Äther. Ausbeute 46 g Chinolin gleich 92% vom

Das Verfahren zur Darstellung des Orthonitrochinolins ist folgendes: 51½ g Arsensäure, 100 g konzentrierte Schwefelsäure, 110 g Glycerin und 50 g Orthonitranilin werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Man mäßigt die Heftigkeit der Reaktion durch Herausheben des Kolbens aus dem Sandbade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion noch 3 Stunden in gelindem Sieden. Alsdann verdünnt man den Kolbeninhalt stark mit Wasser, läßt längere Zeit stehen und filtriert den braunen Niederschlag ab. Hierauf versetzt man nach und nach mit Natronlauge zur alkalischen Reaktion, wobei man die ersten Trübungen abermals abfiltriert. Das Orthonitrochinolin scheidet sich, sobald die überschüssige Säure neutralisiert ist, hierbei als braune, flockige Masse ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, nachdem er sich im Verlauf von einigen Stunden vollständig abgesetzt hat, und in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Tierkohle gereinigt. Die von der Tierkohle abfiltrierte Lösung wird mit Wasser verdünnt, worauf die ganze Flüssigkeit zu Krystallen von Orthonitrochinolin ausfällt. Ausbeute 36 g.

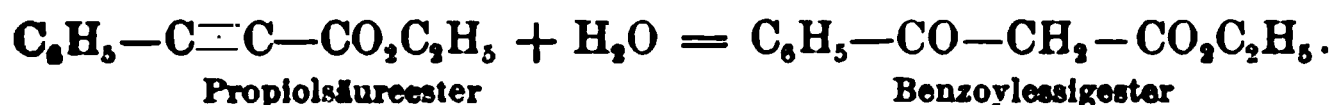
Zur Darstellung von Alizarinblau, welches Dioxy- $\beta$ -anthrachinon ist, werden in einem ca. 2 Liter fassenden Kolben 17 g Arsensäure in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach Abkühlen zu der klaren Lösung 45 g Glycerin gebracht und gut miteinander geschüttelt. Hierauf bringt man in den Kolben nach und nach 30 g gut getrocknetes, gepulvertes  $\beta$ -Amidoalizarin unter sorgfältigem Schütteln, wobei zum Schluss die ganze Masse zu einem rötlichen festen Brei erstarrt. Man erwärmt nun im Ölbad am Rückflusskühler langsam bis 100°C und hält auf dieser Temperatur, bis der feste Brei allmählich erweicht. Der weiche Brei wird nun nochmals gut durcheinander geschüttelt und dann langsam bis ca. 110°C erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 108°C und verläuft allmählich und gleichmäßig. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaktion, während welcher der Brei in eine dunkelrote Flüssigkeit übergeht, läßt man den Kolbeninhalt noch einige Zeit bei 110°C stehen, bis die Reaktion abgeklungen ist, und gießt die ganze Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert, mehrere Male gut mit stark verdünnter Salzsäure ausgekocht und mittels Heißwassertrichters filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das schwefelsaure Alizarinblau bald als schwerer Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und anhaltend bis zur Reaktion gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Blau zersetzt,

gibt das freie Alizarinblau auf dem Filter als blauer Teig. Dieses Alizarinblau kann nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert und zeigt schon nach einmaliger Krystallisation der Schmelzpunkt  $270^{\circ}$ .

Als Körperklassen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Wasser lösen ist namentlich von den Nitrilen lange bekannt. So trugen MULLER und STEPHAN<sup>1</sup> z. B.  $\alpha$ -Anilidopropionitril in Schwefelsäure mit der Zeit ein, daß sich die Flüssigkeit nicht erheblich erwärmte. Nach gelängtem Stehen verdünnten sie das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei unverändertes Ausgangsmaterial mehr ausfiel. Durch Ammoniak schieden sie auf das entstandene Amid ab.



Als BAEYER<sup>2</sup> Propiolsäureester in konzentrierter Schwefelsäure löste und einigem Stehen die Flüssigkeit auf Eis goß, schied sich ein Öl ab, das sich nach dem Reinigen als Benzoylessigester erwies.



Acetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidophenylacetylen verhielten sich gegen die konzentrierte Säure ebenso.

Auch FLAWITZKI und KRYLOW<sup>3</sup> erhielten beim Schütteln von Isopropylacetylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,64 Methylisopropylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ .

Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe gehen auf diese Art sogar in Alkohole über, was zuerst BOUCHARDAT und LAFONT konstatiert haben. So erhielt LACH<sup>4</sup> aus einem Sesquiterpen  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  den Essigsäureester des zugehörigen Alkohols  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OH}$ , als er nach BERTRAMS<sup>5</sup> Vorschrift 25 g des Kohlenwasserstoffs in ein Gemisch aus 1000 g Eisessig, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm Wasser eintrug, und die Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbade im Kolben erwärmte, worauf er schließlich im Dampfstrom überdestillierte.

## Silber.

Die naheliegende Annahme, daß feinverteiltes Silber aus halogenisierten Verbindungen leicht die Halogene herausnimmt, und die Reste zusammenfaßt, trifft durchaus nicht ohne weiteres zu. Wenn die Reaktion auch zu erreichen ist, so kann sie doch nicht als Allgemeinreaktion gelten.

Von der Beschaffenheit des feinverteilten Silbers hängt viel ab. Man kann es sich durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf frischgefälltes Chloridsilber durch Reduktion mit Eisenvitriol, oder durch Reduktion seiner alkalischen Lösung mit Traubenzucker darstellen.

Es ergeben die zahlreichen Versuche HELLS<sup>6</sup>, daß bei der Einwirkung von feinverteiltem Silber auf die Äthylester der monohalogenisierten Säuren der pathischen Reihe, welche zuerst WISLICENUS<sup>7</sup> als synthetische Methode

<sup>1</sup> B. 15. 2035. — <sup>2</sup> B. 15. 2705. — <sup>3</sup> C. 1878. 262. — <sup>4</sup> Ann. 271. 288.  
<sup>5</sup> J. R.-P. 67255. — <sup>6</sup> B. 28. 2439. — <sup>7</sup> Ann. 149. 215.

zur Darstellung zweibasischer Säuren angewandt hat, sehr komplizierte reaktionen verlaufen. Auch die von ihm und WEINZWEIG<sup>1</sup> Wirkung auf Phenylbromessigsäureester ergab durchaus keine glatten Reaktionen.

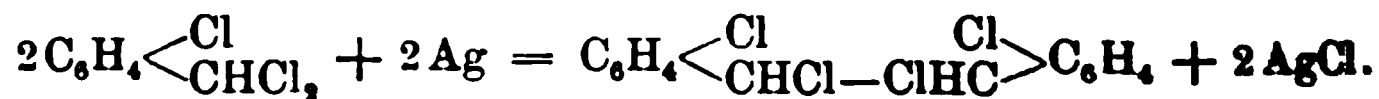
Von welchem Einfluß die Beschaffenheit des Silbers ist, zeigen HARDS<sup>2</sup> Mitteilungen.

Der Versuch,  $\alpha\alpha$ -Dithienyl aus  $\alpha$ -Bromthiophen oder  $\alpha$ -Jodthiophen mittels Natrium in ätherischer Lösung zu erhalten, schlug völlig fehl, ein Versuch, bei welchem  $\alpha$ -Jodthiophen im Rohr mit Zinkstaub oder Silber (durch Eisensulfat reduziert) erhitzt wurde. Als er aber  $\alpha$ -Jodthiophen mit wenig mehr als der berechneten Menge Silber, welches durch Traubenzuckerlösung reduziert war, erhitzte, erhielt er nach etwa 2stündigem Erhitzen auf 190 bis 210° ein Öl, welches sich durch Behandeln mit vom Jodsilber trennte. Den nach Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand erhitzte er kurze Zeit an der Luft auf 150°, löste in konzentrierter Schwefelsäure, goß diese in viel Wasser und destillierte mit Wasser, wobei in die Vorlage ein bald erstarrendes Öl überging, welches sich als gesuchte Dithienyl erwies.

GILL<sup>3</sup> fand, daß o-Chlorbenzalchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  durch Metall fallend schwer angegriffen wird.

Natrium bleibt selbst dann vollkommen blank, wenn es im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang bis auf 160° damit erhitzt wird. Gereinigter Zinkstaub reagiert, namentlich wenn das Chlorid mit hochsiedendem Ligand verdünnt ist, bei 100—110° etwas besser, läßt aber teerige Massen entstehen aus denen kaum krystallinische Körper isoliert werden können. Ähnlich Kupfer, doch sind bei diesem die Ausbeuten an faßbarem Produkt geringer. Am vorteilhaftesten ist hier die Verwendung staubförmigen Silbers; doch ist dasselbe vorher mit der gleichen Menge ausgeglühtem feinem Seesand gemischt sein. Auch von der Wahl des Verdünnungsmittels hängt viel ab. Nach zahlreichen Versuchen blieb er bei folgendem Verfahren stehen:

Je 15 g o-Chlorbenzalchlorid wurden mit 70 g reinem Methylalkohol verdünnt, mit einem Gemenge von 25 g molekularem Silber und 25 g Sand versetzt und in Druckfläschchen oder Einschlussröhren 6 Stunden auf 95° erhitzt. Die warme, methylalkoholische Lösung wird abfiltriert, das Silbersandgemisch mit etwas reinem Holzgeist ausgewaschen und das Filtrat im trocknen Luftstrome abgedunstet, bis sich über den bald schmelzenden Krystallen eine schmierige Masse abzuscheiden beginnt. Die Krystalle werden dann gesammelt, in möglichst wenig Äther gelöst, mit Äther von 33—55° Siedepunkt bis zu beginnender Trübung hinzugegeben, das Ganze wieder im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei scheiden sich farblose Krystalle ab, welche Diorthodichlorstilbendichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCl}:\text{CHCl}:\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$  sind, die nach folgender Gleichung sich bildeten:



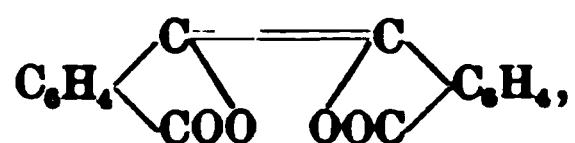
Also das Silber war nicht imstande das gesamte Chlor herauszu-

<sup>1</sup> B. 28. 2453. — <sup>2</sup> B. 27. 2919.

<sup>3</sup> B. 26. 650.



OR hat durch Erhitzen von Phthalylchlorid mit staubförmigem Silber  
 • Biphtalyl erhalten:



Man erhält diesen Körper jetzt bequemer durch Destillation mit Zink-  
 lar.

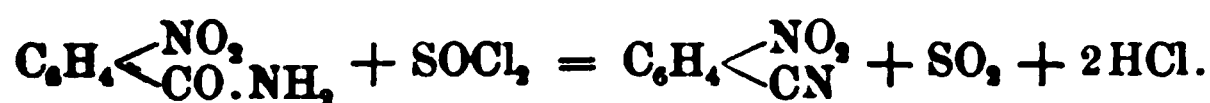
Bei den Kondensationen mit Schwefel erfahren wir, daß, wenn man  
 Phthalonchlorid mit molekularem Silber destilliert,



in Tetraphenyläthylen<sup>2</sup> kommt, dieses aber mit Hilfe der Kondensations-  
 in Gegenwart von Schwefel weit leichter zu erhalten ist. Kurzum wir  
 die bisherigen Erfolge dieser Art von Kondensationen mittels Silber  
 viel zu wünschen übrig.

### Thionylchlorid.

MICHAELIS und SIEBERT<sup>3</sup> haben Thionylchlorid für innere Kondensations-  
 und zwar speziell für die Überführung von Säureamiden in Nitrile  
 verwendet gefunden.



Man erhielt sie aus m-Nitrobenzamid m-Nitrobenzonitril. Vorteilhaft  
 ist, daß das Kondensationsmittel in Form von zwei Gasen entweicht.  
 Während in Gegenwart von Benzol als Verdünnungsmittel die Reaktion  
 unvollständig blieb, bekamen sie, als sie 10 g Amid mit 10 g Thionyl-  
 chlorid übergossen und nach der ersten heftigen Einwirkung bis zum Ein-  
 trichterartiger Lösung erhitzen, beim Erkalten einen Krystallbrei, der abgesogen  
 in heißem Wasser umkrystallisiert sofort reines Nitril in einer Ausbeute  
 von 90% der Theorie lieferte.

### Zink.

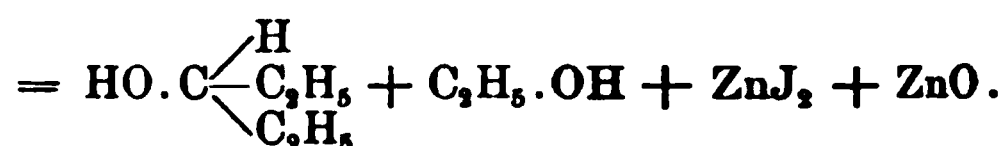
Die Verwendung des Zinks als kondensierenden Mittels rührt von  
 LAND und DUPPA<sup>4</sup> her. Sie hatten zuerst Zinkäthyl auf Oxalester  
 wirken lassen, fanden aber dann, daß man dasselbe erreicht, wenn man Zink-  
 äthyl auf den Ester wirken läßt. So mischten sie 2 Mol. Jodmethyl-  
 oxalsaurem Methyl und mit einem Überschuss von amalgamiertem,  
 reinem Zink, erhitzen das Gemisch am Rückflusskühler, von dem eine  
 Röhre in Quecksilber tauchte, 24 Stunden anfangs auf 70°, dann auf  
 100° und kamen so zum Dimethyloxalsäureester. Spätere<sup>5</sup> Untersuchungen

<sup>1</sup> 17. 2179. — <sup>2</sup> B. 3. 752. — <sup>3</sup> Ann. 274. 312. — <sup>4</sup> Ann. 133. 80.  
<sup>5</sup> Ann. 135. 25.



zeigten, daß es besser für die Ausbeute ist, das Gemisch ohne Erwärmen etwa 4 Tage stehen zu lassen.

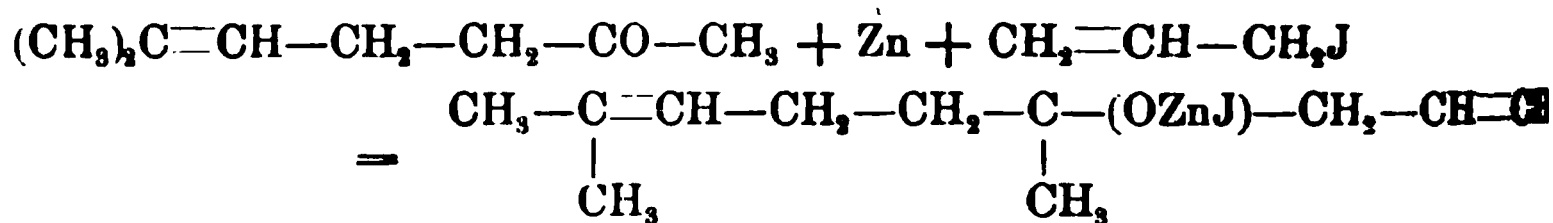
Die Methode ist allgemeiner Verwendung fähig. So erhielt SAYTZEFF als er auf 1 Mol. Ameisensäureester einen Überschufs (4 Mol.) Äthyljodid und außer einer geringen Quantität Zinknatrium so viel trockenes, feines Zink, daß es die Flüssigkeit eben überragte, einwirken liefs, nach Erwärmen am Rückflusskühler und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser den erwarteten sekundären Amylalkohol, das Diäthylkarbinol



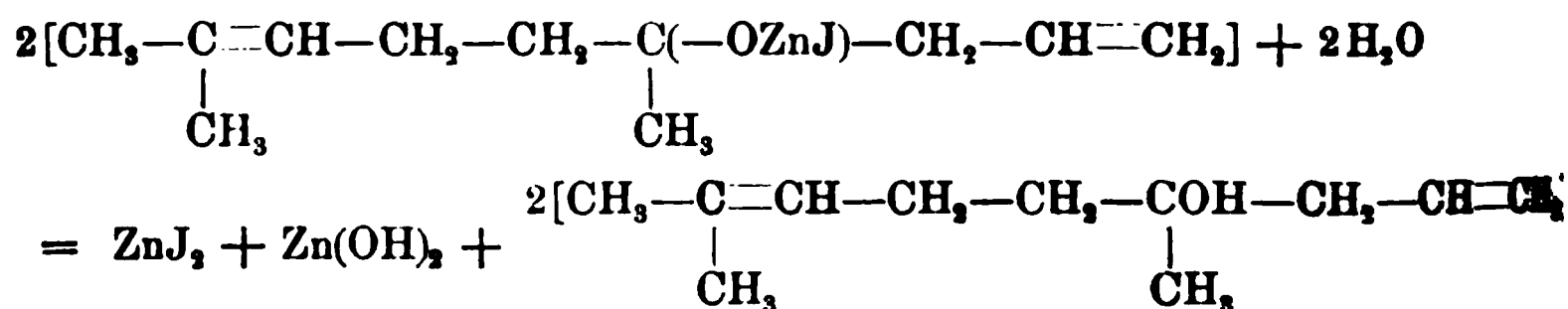
Durch Vermittelung des Zinks werden also bei diesen Reaktionen beiden Sauerstoffvalenzen der Karboxylgruppe durch zwei Alkylgruppen ersetzt.

HOFMANN'S<sup>2</sup> Untersuchungen ergaben, daß auch Jodallyl sich zu diesen Umsetzungen eignet.

Eine glänzende Anwendung hat die Methode dann in den Arbeiten TIEMANN, die zur Herstellung des künstlichen Veilchenöls führten, gefunden. In einer Weise, die den Arbeiten SAYTZEFFS entspricht, reagieren Methylheptenon, Zink und Allyljodid miteinander. Es bildet sich dabei nach folgenden Gleichungen:



und



Homolinalool, zu dessen Darstellung man nach TIEMANN und SCHMIDT folgender Art verfährt.

In einen Kolben von etwa 3 Liter Inhalt, welcher zur Hälfte mit gereinigtem Zink gefüllt ist und in einer guten Kältemischung steht, trägt man allmählich in kleinen Portionen und im Verlauf von ca. zwei Stunden ein Gemisch aus 150 g Allyljodid und 120 g Methylheptenon ein. Das Gemisch läßt man unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag in der Kältemischung, zwei Tage in Eiswasser und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Zink überzieht sich allmählich mit einer hellbraunen, durchsichtigen, zähen Masse, welche sich auf Zusatz von Eiswasser in weißliche Flocken auflöst.

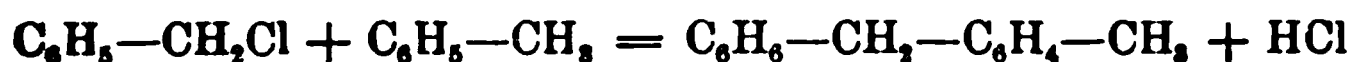
Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab, welches im Vakuum destilliert wird. Das Destillat besteht aus einem Gemenge von

<sup>1</sup> Ann. 175. 363. — <sup>2</sup> Ann. 201. 85. — <sup>3</sup> B. 29. 693.

1 Diallyl, von unzersetztem Methylheptenon und Homolinalool. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum werden 50 g Methylheptenon als ein bei 15 mm Druck bei 90° übergehendes Öl wiedergewonnen. Danach wird unter demselben Druck zwischen 90 und 119° 80 g eines Gemenges aus Methylheptenon und Homolinalool über. Um die letztere Verbindung zu isolieren, wird das Gemenge mit dem gleichen Gewicht Essigäthydrid 10 Stunden auf 150° erhitzt, wobei Homolinalool in den korrespondierenden Essigsäureester übergeht. Dieser läßt sich durch fraktionierte Destillation von dem beigemengten Methylheptenon bis auf Spuren trennen, die Abscheidung damals nicht völlig gelungen ist.

Das so dargestellte Homolinaloylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 117°. Das durch Verseifen des beschriebenen Essigesters erhaltene Homolinalool siedet unter 14 mm Druck bei 102—104°.

18 ZINCKE<sup>1</sup> 100 g Benzylchlorid und 72 g Toluol mit Zink kochte, erhielt 32 g Destillat und 90 g Rückstand. Die Reaktion war nach der folgenden Gleichung



ben.

LEBEL<sup>2</sup> empfiehlt bei der Darstellung von Naphtylketonen aus Naphtalinbenzoylchlorid, das 1½ fache der theoretischen Menge vom Naphtalin zu nehmen und zur Vermeidung einer allzu heftigen Einwirkung nur einen dünnen Zinkstreifen in die erhitzte Flüssigkeit tauchen zu lassen. Es bilden sich bei der Reaktion zwei Ketone.

### Zinkchlorid.

Auf die große Verwendbarkeit des Zinkchlorids bei Kondensationen hat FISCHER<sup>3</sup> zuerst mit der Bemerkung hingewiesen, daß seine Wirkung sehr überraschend sei und einigermaßen an die des Aluminiumchlorids erinnere. Für Chlorzinkschmelzen sollen sich kupferne Schalen sehr eignen. Es kommt zumeist in fester Form aber auch in Lösung zur Verwendung. Um seinen kondensierenden Wirkung kennen lernen, als die Acylierung dienendes Mittel, zwischen Olefinen und Säuren, Aldehyden (Orthoameisenester), Ketonen und Aminen u. s. w., zwischen Phenolen und Alkoholen, sowie nebst Säuren, zwischen Säureanhydriden und Säuren, sowie zwischen Aminen und Amidinen und schließlich seine Brauchbarkeit für innere Kondensationen.

FISCHER verwendet das Chlorzink stets in fein gepulverter Form und hält es trocken, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von der guten Beschaffenheit abhängt, namentlich muß es von basisch kohlenstoffhaltigem Zink frei sein, das im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher Menge enthalten ist. Nach MERZ und MÜLLER<sup>4</sup> erhält man es in der besten Reinheit, wenn man durch käufliches, fast immer oxychloridhaltiges,

<sup>1</sup> Ann. 159. 373. — <sup>2</sup> Ann. 247. 180. — <sup>3</sup> Ann. 206. 86. — <sup>4</sup> B. 19. 2902.

in einer Retorte eingeschmolzenes Material trockenen Chlorwasserstoff in Überschuß leitet. Meist ist die Absorption nicht unerheblich. Den flüssigen Chlorwasserstoff verdrängt man durch trockenes Wasser.

Nach LORENZ<sup>1</sup> jedoch enthält selbst geschmolzenes Chlorzink noch eine gewisse Menge Wasser, welches man am besten auf elektrolytische Wege entfernt. Derartig entwässertes Chlorzink zieht nach ihm Wasser an als selbst Phosphorsäureanhydrid. Es wäre wünschenswert, es käuflich zu haben wäre.

Daß der Zusatz von Chlorzink die Acetylierung durch Essigsäure sehr erleichtert, ist bereits auf S. 624 erwähnt worden. Hier mag hinzugefügt werden, daß, wenn man Glycerin mit dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stückchen Chlorzink zusammenbringt, die Einwirkung explosionsartig heftig wird.<sup>2</sup> Als ERWIG und KÖNIG<sup>3</sup> ein Stückchen Chlorzink in 20—22 ccm Essigsäureanhydrid lösten und kochend heißen Lösung 5 g Dextrose zusetzten, erhielten sie die Peracetylierung des Traubenzuckers in einer Ausbeute von etwa 60%, die sie die Lösung bei Wasserbadtemperatur wirken und kochten in der halben Stunde eine kurze Zeit, so hatte sich Oktacetyldiglykose gebildet.

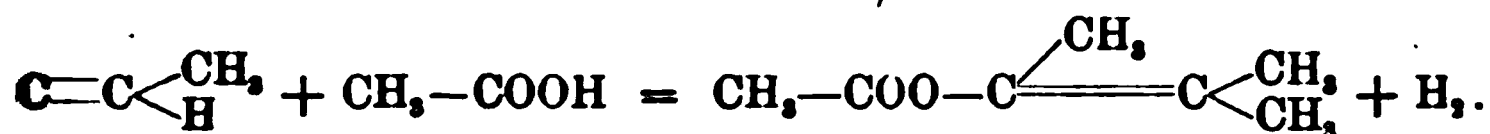
Wie KONDAKOFF<sup>4</sup> unter Darlegung der Gründe gezeigt hat, lauten die älteren Methoden zur Darstellung der Ester tertiärer Alkohole sehr unübersichtlich. Er fand nun in einer ausführlichen Arbeit über das Zinkchlorid als Kondensationsmittel in diesem ein Reagens, welches zur Herstellung dieser Ester gar nicht die tertiären Alkohole erfordert, sondern in beliebigen Mengen in reinem Zustande rasch aus Olefinen und Säuren gewinnen ermöglicht. Bei der Synthese dieser Ester hielt er nach Möglichkeit folgende Bedingungen ein. Die Säuren und Kohlenwasserstoffe werden in äquivalenten Mengen genommen, das Zinkchlorid in der Menge von 3—5 g. Kohlenwasserstoff. Die Zeit der Einwirkung betrug immer 20 Stunden. Die Temperatur des Reaktionsgemisches überstieg nicht 20°. Die Reaktion wurde in Kolben, deren Inhalt von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, ausgeführt.

Bringt man z. B. zur Mischung aus 25 g Trimethyläthylen 22 g Essigsäure und fügt 5 g gepulvertes Zinkchlorid zu, so zerfließt letztere ohne Erwärmen und die Flüssigkeit teilt sich in zwei Schichten. Trotz einiger Minuten nach Beginn der Reaktion die beiden Flüssigkeiten vermischen, dünnt die schwerere mit Wasser, so scheidet sich der tertiäre Ester in der abschließlichen Ausbeute von 20% ab. Läßt man nach Bildung der Ester eine längere Zeit stehen, so krystallisiert die Doppelverbindung  $C_8H_{10}.2ZnCOOH$  aus. Diese Verbindung ist es, welche bei ihrer Zersetzung mit Wasser den Ester liefert.

Jedenfalls wird durch die Einwirkung des Wassers auf das Zinkchlorid in diesem Falle unter Bildung wohl von Zinkoxychlorid und Zinkchlorid Chlor disponibel, welches Chlorwasserstoff bildend die Esterbildung in folgender Gleichung veranlaßt.

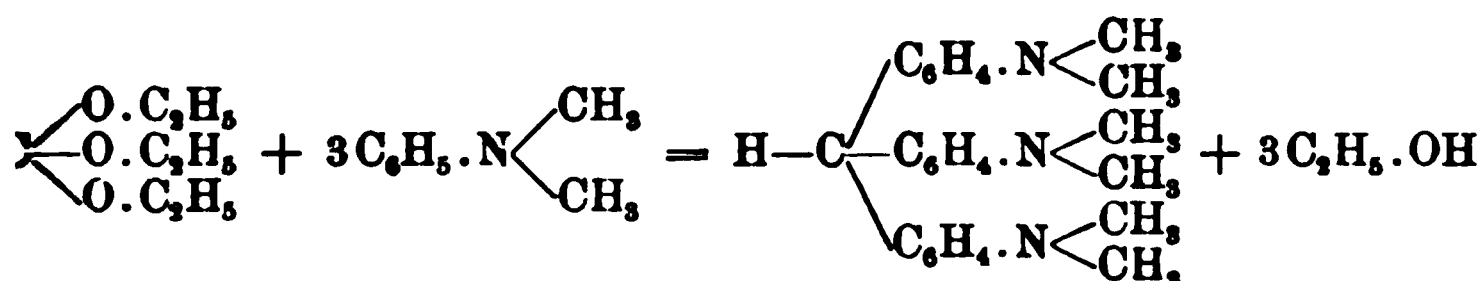
<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10. 78. — <sup>2</sup> B. 12. 2059. — <sup>3</sup> B. 22.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 48. 479.



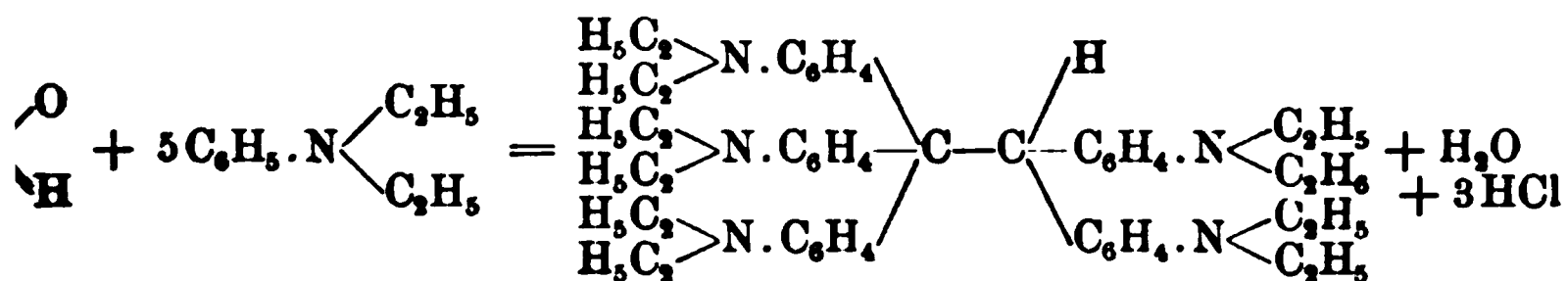
n auch die Ausbeute an Ester bei längerem Stehen der Mischung rd, so treten dafür aber auch in ihr störende Nebenreaktionen auf. ganz gleiche Art hat er tertiäres Amylformiat, Ausbeute 18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> u. s. f.

HER und KÖRNER<sup>1</sup> ließen 1 Teil Orthoameisensäureäthylester und le Dimethylanilin unter Anwendung von etwa 2 Teilen nach und metzem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade aufeinander . Zur Isolierung des nach der Gleichung

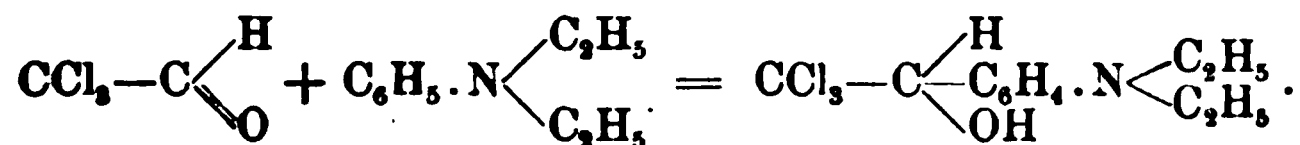


nen Hexamethylparaleukanilins wird die blau gefärbte Masse zuerst Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, dann der d in Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Am- eingetragen, wobei die Base in fast theoretischer Menge sich in iertem Zustande abscheidet.

SSNEK<sup>2</sup> giebt folgendes an: Läßt man 20 Teile Chloralhydrat, Diäthylanilin und 10 Teile Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur ler wirken, so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach n zäh. Löst man jetzt in verdünnter Schwefelsäure, so fällt durch k im Überschufs das Dekaaethylpentamidopentaphenyläthan

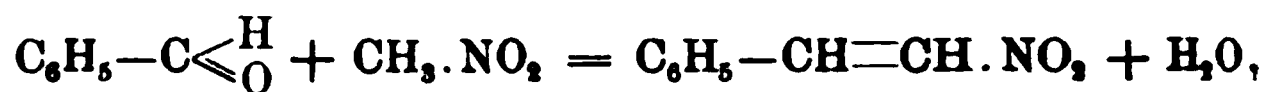


; man aber 20 g Chloralhydrat in 60 g Diäthylanilin und trägt in ung unter Umrühren 10 g Zinkchlorid, nimmt nach zweitägigem ei 40<sup>0</sup> die Masse mit Salzsäure auf und löst das auf Ammoniak- ausfallende Zinkoxydhydrat durch überschüssiges Ammoniak wieder ann man aus der Lösung mit Äther Diäthylamidophenyl oxytrichlor- schütteln.



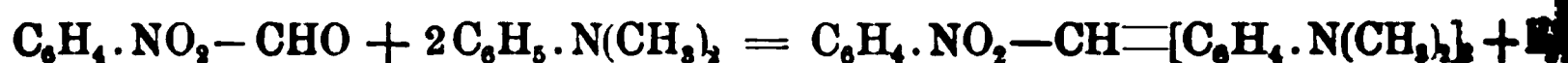
lge der niedrigen Temperatur waren also im zweiten Falle nicht Chloratome nicht in Wirksamkeit getreten, sondern hatte auch nur lition der Ausgangsmaterialien stattgefunden, ohne daß aus dem Wasser austrat.

PRIEBS<sup>1</sup> mischte Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältnis der Molekulargewichte, gab auf 25 g der Mischung 1,5 g Chlorzink zu, erhitzte im Einschlussrohr 8 Stunden auf 160°. Er erhielt so etwa Ausbeute an Phenylnitroäthylen,

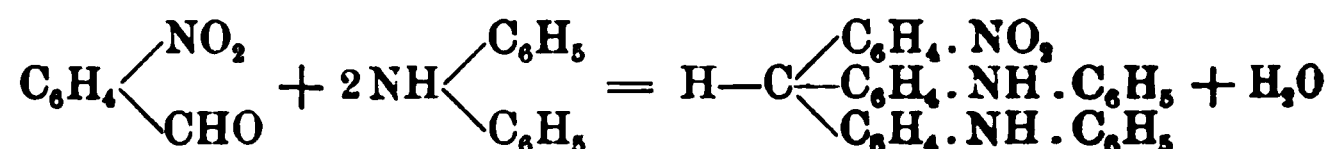


das im Wasserdampfstrom von den zuerst übergehenden unangegriffenen Gangmaterialien getrennt wurde.

Befindet sich aber die Nitrogruppe im Benzaldehyd, so muß die Temperatur weit niedriger halten. So erhitzen FISCHER und SCHMIDT<sup>2</sup> 1 Teil Orthonitrobenzaldehyd mit dem 3—4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählicher Zugabe von 1 Teil Chlorzink auf dem Wasserbade. Sie mußten Sorge tragen, daß die Temperatur nicht über 100° stieg, sonst zerfiel die Schmelze, indem Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt. Ausbeute fast quantitativ.

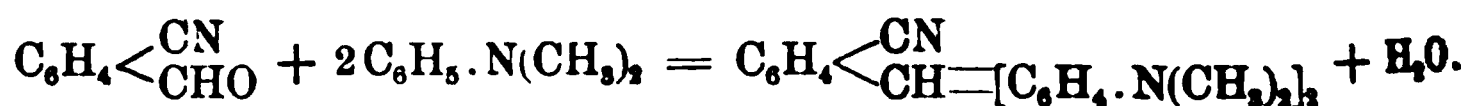


Auch kondensierte FISCHER<sup>3</sup> Paranitrobenzaldehyd mit 2 Mol Diphenylamin entsprechend der Gleichung



zu Diphenyldiamidonitrotriphenylmethan, indem er ein Gemisch von 5 Teilen Paranitrobenzaldehyd, 12 Teilen Diphenylamin und 12 Teilen Chlorzink so lange auf 100° erhitzt, bis der Aldehyd verschwunden war. Die so erhaltene Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei das Kondensationsprodukt als grünlich gelbe Masse zurückbleibt.

Auch Cyanbenzaldehyd verträgt diesen Schmelzprozeß. 4 kg m-Cyanbenzaldehyd<sup>4</sup> sollen z. B. mit 7,5 kg Dimethylanilin und 6 kg festem Chlorzink so lange unter Umrühren erhitzt werden, bis der Geruch nach Cyanbenzaldehyd verschwunden ist. Wird die Masse zu steif, so kann man zur Verdünnung etwas Wasser zugeben. Nach beendeter Reaktion treibt man mit einem kräftigen Dampfstrom das überschüssige Dimethylanilin ab, und trennt die zurückbleibende Leukobase von der überstehenden Chlorzinklösung.



Die Base, das m-Cyantetramethyldiamidotriphenylmethan erstarrt bei -10°, worauf sie aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Für derartige sich mit großer Leichtigkeit vollziehenden Aldehydkondensationen kann das Chlorzink auch in gelöster Form zur Anwendung kommen. Benutzt man als Lösungsmittel Eisessig, so sei darauf aufmerksam gemacht, daß dieser, wenn er durch Destillation wiedergewonnen wird, chlorzinkhaltig

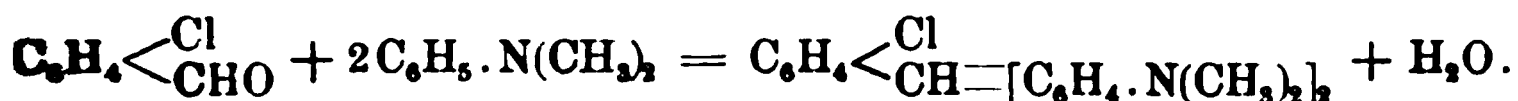
<sup>1</sup> Ann. 225. 321. — <sup>2</sup> B. 17. 1889. — <sup>3</sup> D. R.-P. 16707.

<sup>4</sup> D. R.-P. 70537.

und dann kondensierende Wirkungen zeigt, die reinem Eisessig nicht  
ten.

folge einer Patentangabe<sup>1</sup> reagieren die Nitrobenzaldehyde mit alky-  
m-Amidophenolen in alkoholischer Chlorzinklösung bereits bei gewöhn-  
temperatur unter Selbsterwärmung.

nach soll man 16 kg Chlorzink in 24 kg Alkohol lösen mit 27 kg  
Dimethylanilin und 14 kg o-Chlorbenzaldehyd<sup>2</sup> versetzen und 2 Tage unter  
Kochen erhitzen. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert, die  
Lösung in überschüssiges wässriges Ammoniak gegossen, und die ammonia-  
kale Zinkoxydlösung von der ausgeschiedenen noch Dimethylanilin ent-  
haltenen Base getrennt. Letztere wird durch Destillation mit Wasserdampf  
von Dimethylanilin befreit, sodann abfiltriert und getrocknet.

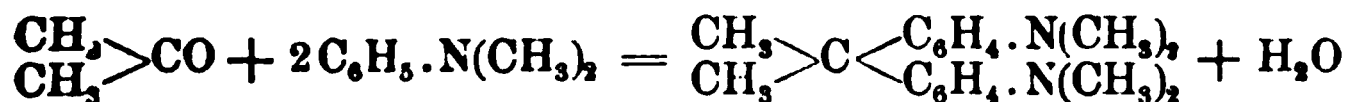


erwärmt man 24 kg m-Oxybenzaldehyd<sup>3</sup> und 116 kg Äthylbenzylamin-  
hydrochlorid mit 120 kg Chlorzinklösung (1:1) 2 Tage auf dem Wasserbade, so  
wird m-Oxydibenzyläthylendiamidotriphenylmethandisulfosäure gebildet. Zu  
Zerlegung kocht man das Reaktionsprodukt mehrere Male mit Wasser  
ab, wobei sich die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure als eine zähe Masse  
abscheidet, welche beim Erkalten fest wird und sich dann leicht pulvern läßt.  
Das gute Ausbeute erhaltene Produkt ist in diesem Zustande bereits  
ein.

Das Aceton, zu dem wir jetzt als Keton kommen, bietet uns wieder  
Gelegenheit zur Berührung des Punktes des verschiedenen Verhaltens  
von Körpern je nach der Wahl der Kondensationsmittel.

so erhielt z. B. VARENNES<sup>4</sup> durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton  
Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen von 180 g Aceton  
mit 10 g Schwefelsäure, die 1 Stunde miteinander erwärmt waren, durch  
Einleiten mit Wasserdampf 40 g unreines Mesitylen übergetrieben wurden.  
Weiter lehrt eine Mitteilung von BAMBERGER und BERLÉ<sup>5</sup>, daß Körper,  
die miteinander direkt kondensieren, durch Chlorzink und namentlich  
einen Überschuss desselben manchmal in diesem Vermögen sehr be-  
fördert werden. Denn man erhält das Phtalon des  $\alpha, m$ -Dimethylbenzi-  
lens, wenn man 4 g der Anhydrobase mit 6 g Phtalsäureanhydrid im  
Reagenzglas auf 200° 2 Stunden erhitzt. Zusatz von Chlorzink drückt dagegen  
die Ausbeute, die so etwa 100% der angewendeten Base beträgt, nur herab,  
bei Verwendung von 8 g Chlorzink auf 4 g Base sinkt sie geradezu  
auf Null.)

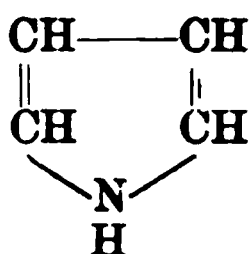
Wie Chlorzink im Einschlußrohr arbeitete DOEBNER<sup>6</sup> ursprünglich, und  
als in einem solchen 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin nebst  
Chlorzink einige Stunden auf 150° erhitzt waren, nach der Gleichung



äthylendiamidodiphenyldimethylmethan.

<sup>1</sup> J. R.-P. 62574. — <sup>2</sup> D. R.-P. 94176. — <sup>3</sup> D. R.-P. 69199.  
<sup>4</sup> Z. Par. 40. 266. — <sup>5</sup> Ann. 273. 319. — <sup>6</sup> B. 12. 813.

DENNSTEDT und ZIMMERMANN<sup>1</sup> haben Kondensationen mit Aceton der Pyrrolreihe ausgeführt. Ihre Erfolge waren keine übermäßigen. Werden gleiche Gewichtsmengen Pyrrol



und Aceton mit gekörntem Chlorzink versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit bald bis zum Sieden. Man kocht noch einige Zeit am Rückfluß und gießt dann vom Chlorzink in eine tubulierte Retorte ab und fraktioniert. Nachdem Aceton und Pyrrol übergegangen ist, steigt das Thermometer allmählich bis über 200°. Nach öfter wiederholtem Fraktionieren des über 200° Übergehenden hat sich die Hauptmenge in der Fraktion 170—180° gesammelt, ein geringerer Teil in einer zwischen 200—210° siedenden Fraktion. Sie nehmen an, daß das bei 170—180° übergehende Öl, nach dessen Fraktionierung die Analyse die Zahlen für C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N ergibt, ein Isopropylpyrrol C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ist.

Die Säureanhydridkondensationen mit substituierten Aminen aller Art mittels Chlorzink haben eine sehr große technische Bedeutung erlangt.

FISCHER<sup>2</sup> arbeitete seiner Zeit z. B. folgender Art: 1 Mol. Phthalanhydrid und 2 Mol. Dimethylanilin werden nach und nach mit trockenem Chlorzink versetzt, dessen Menge zweckmäßig ebensoviel beträgt, wie angewandte Dimethylanilin. Die Einwirkung beginnt schon auf dem Wasserbade, und erwärmt man unter sorgfältigem Umrühren einige Stunden auf diesem. Zur Beendigung der Reaktion wird hierauf im Ölbad noch 4 Stunden auf 120—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich dick und erstarrt beim Erkalten zu einem spröden harten Klumpen, der in heißer verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst.



Die Flüssigkeit versetzt man in einem geräumigen Kolben mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, worauf die Basen sich als dunkle Schicht oben abscheiden, während das Chlorzink in Lösung bleibt. Durch einen kräftigen Dampfstrom bläst man alsdann alles nicht verbrauchte Dimethylanilin ab. Das im Rückstand bleibende Phtalein erstarrt hierauf beim Erkalten. Ausbeute ca. 50% der Theorie.

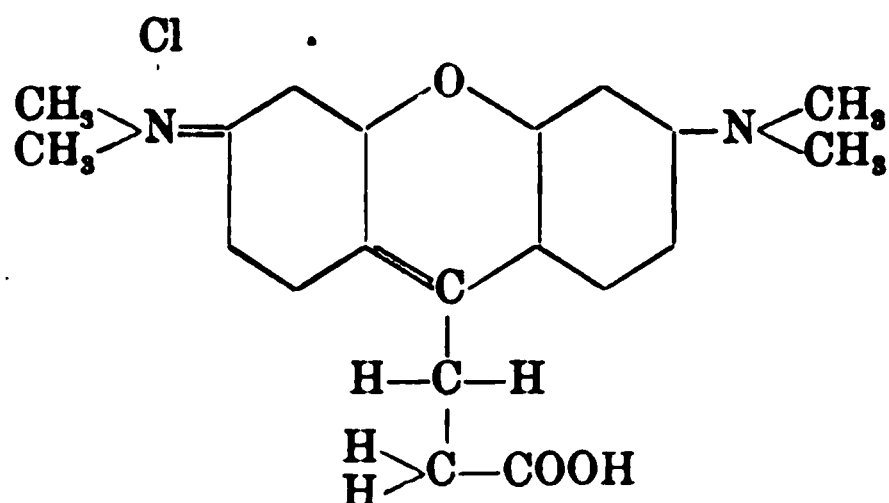
Die Einwirkung von m-Amidophenol und seinen Substitutionsprodukten auf Phtalsäureanhydrid führt zu den Rhodaminen, einer sehr wertvollen Klasse von Farbstoffen, die zum Färben von Wolle und Seide dienen, jedoch keine Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser haben. Ersetzt man aber Phtalsäureanhydrid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  durch das seiner Konstitution nach ähnliche Bernsteinsäureanhydrid<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ , so kommt man zu

<sup>1</sup> B. 20. 851. — <sup>2</sup> Ann. 206. 86. — <sup>3</sup> siehe auch B. 6. 664 u. 15. 555.



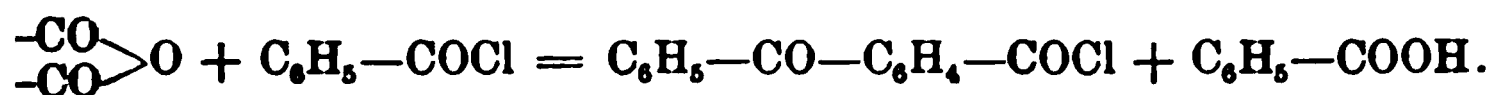
ie im Gegensatz dazu gerade eine intensive Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser wie Baumwolle, Papier zeigen. Auch hier dient das Chlorzink als Kondensationsmittel der beiden Komponenten.

Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden dazu mit 12 kg metaamidophenol<sup>1</sup> und 2 kg Chlorzink während 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein pulverisiert in Wasser gelöst. Das Produkt

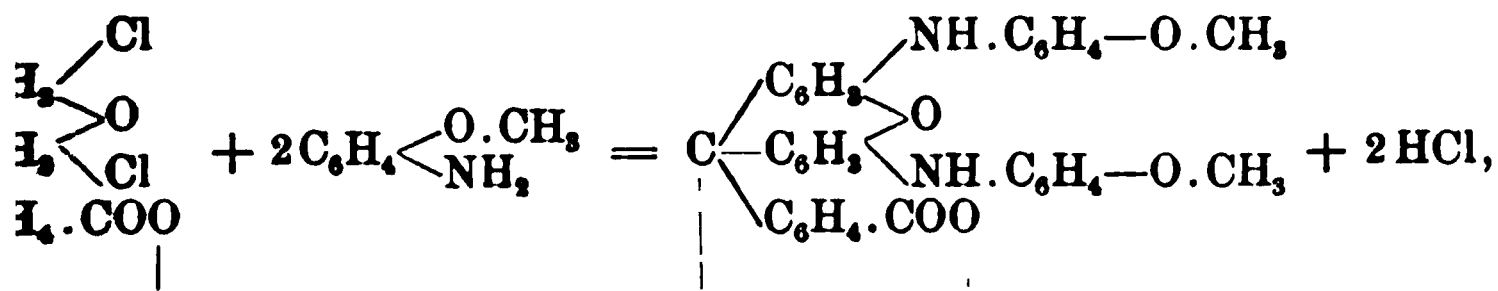


bei unter prachtvoll blauroter Färbung in Lösung, und beim Absaugen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodbraunen Nadeln aus.

Zink kondensiert auch Säurechloride mit Anhydriden. DOEBNER<sup>2</sup> hat B. Benzoessäureanhydrid mit Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben. Reaktion trat aber erst nach Zusatz von ein wenig Wasser ein, welche Zugabe einigemal wiederholt wurde. Nach 8 Stunden trat eine weitere Salzsäurebildung mehr hervor, und der Prozess wurde abgebrochen. Er kam so über das Chlorid zur Benzoylbenzoessäure, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzte.



Außerdem sind sonstige Chloride mit nicht gar zu fest gebundenem Chlor eignen für diese Art der Kondensation. So reagieren Fluoresceinchlorid und andere Substitutionsprodukte ebenso wie mit den sekundären Aminen in der aromatischen Reihe und den primären und sekundären Mono- und Diaminen in der aliphatischen Reihe auch mit Amidophenoläthern unter Bildung von Farbstoffen. Wenn man Chlorzink als Kondensationsmittel anwendet. Man mischt 5 kg Paraanisidin,<sup>3</sup> 7,4 kg Fluoresceinchlorid und 4 kg Chlorzink,

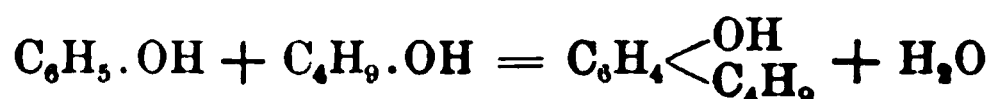


Man erhitzt 1/2—1 Stunde unter Rühren auf 220—230°. Gegen Ende der Reaktion wird die Schmelze fest. Sie wird gepulvert, mit verdünnter Salz-

säure ausgekocht, und der abfiltrierte Farbstoff geprefst und getrocknet. Wenn er in Wasser unlöslich ist, wird er sulfiert, und die Sulfosäure in ein Natriumsalz übergeführt.

Zur Gewinnung der Homologen des Phenols, Naphtols, Resorcins soll Chlorzink ganz allgemein brauchbar sein. Man erhält sie, wenn 1 Mol. des betreffenden Phenols<sup>1</sup> mit 1 Mol. des betreffenden Alkohols der anderthalbfachen Menge wasserfreien Chlorzinks so lange erhitzt, bis die Masse in zwei Schichten teilt. Das ausgeschiedene Öl wird durch Waschen mit Wasser und verdünnter Säure gereinigt und rektifiziert.

LIEBMANN<sup>2</sup> erwärmte z. B. am Rückflusskühler 100 g Phenol in Isobutylalkohol gelöst mit 240 g Zinkchlorid, worauf unter starker Abspaltung Reaktion eintrat. Nach dem Auftreten weißer Dämpfe, eine weitergehende Zersetzung ankündigten, ließ er erkalten und die Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Das aufgeschwemmte Öl reinigte auch er durch Rektifikation und kam so nach der Gleichung



zum Isobutylphenol. Ausbeute 105 g aus 100 g Phenol.

Erhitzte man nach NENCKI und SIEBER<sup>3</sup> die Phenole mit Säure in Gegenwart von Chlorzink, so geht der Säurerest an den Ring und man erhält aromatischen Oxyketone.

So lösten GOLDZWEIG und KAISER<sup>4</sup> 2 Teile Chlorzink in 1 Teil Benzoesäure in der Wärme, fügt 1 Teil Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  zu und erhitzt zum eintretenden Beginn der Reaktion. Aus der erkalteten mit Wasser geschüttelten Schmelze schied sich das Propionylresorcin  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OC}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  krystallisiert ab.

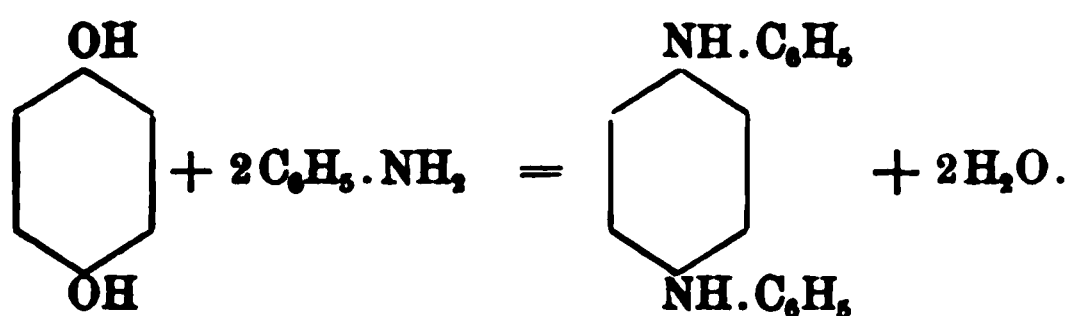
Ebenso kamen KOMAROWSKY und KOSTANECKI<sup>4</sup> zum Benzoresorcin, sie 1 Teil Resorcin 1½ Teile Benzoesäure und 1½ Teile Chlorzink 10 Minuten lang im Ölbad auf 160° erhitzten, die Schmelze mit Wasser nunmehr in Soda lösten, filtrierten und Kohlensäure einleiteten, worauf Benzoresorcin oder Dioxybenzophenon  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OC}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  ausfällt, während der Überschuss der Benzoesäure gelöst bleibt.

Mit Aminen reagieren Phenole in Gegenwart von Chlorzink so, dass das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom der Amidgruppe als Wasser austretet. Dabei ist es nach CALM<sup>5</sup> gut, dem Chlorzink noch Chlorcalcium zuzusetzen. So erhielt er bei Anwendung eines Gemisches von Chlorcalcium mit Chlorzink ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeuten gingen bis zu 90% der Theorie. Er erhitzte z. B. 1 Mol Hydrochinon mit 4 Mol. Anilin, 3—4 Mol. Chlorcalcium und ½ Mol. Chlorzink auf 200—210° im Einschlußrohr und erhielt Diphenyl-p-Phenylendiamin.

<sup>1</sup> D. R.-P. 17311. — <sup>2</sup> B. 14. 1842.

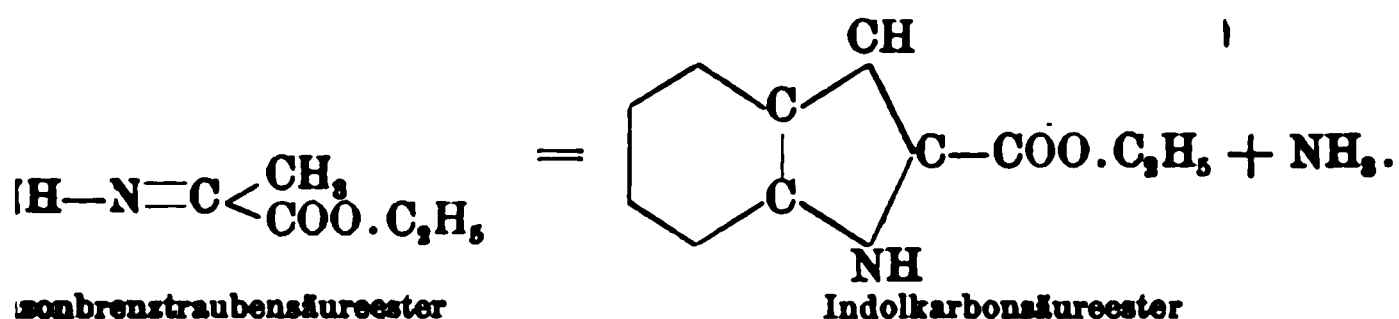
<sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 23. 147. — <sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 43. 91.

<sup>5</sup> B. 16. 2786.



amen nun zu jener inneren Kondensation der Kondensations-Phenylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen, welche die Indollicht zugänglich gemacht haben. Die Reaktion verläuft hier stets unsere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abgespalten, Reste zum Indolring zusammentreten. Die Grundlagen des kommen von E. FISCHER.

und HESS<sup>1</sup> haben seiner Zeit angegeben, daß die Verbindungen n, aromatischen Hydrazine mit dem Brenztraubensäureester beim Salzsäure die Elemente des Ammoniaks verlieren, und sich in ole verwandeln.



Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurde auf die gleiche Methylindolkarbonsäure gewonnen.

n damals erhaltenen Resultaten schien die Reaktion auf die Hydrazine und die Brenztraubensäure beschränkt. Denn aus der es primären Phenylhydrazins mit derselben Ketonensäure wird auf kein Ketonabkömmling erhalten. Dasselbe gilt für die Ver- Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen, welche durch ver- säuren nicht in Indolkörper verwandelt, sondern in ihre Kom- alten werden.

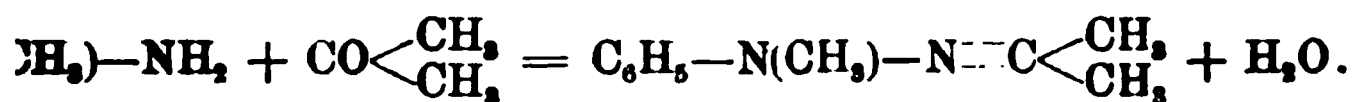
ang es hernach FISCHER<sup>2</sup> durch Anwendung anderer Ammoniak Mittel jenen isoliert dastehenden Vorgang zu einer ganz allge- me von Indolderivaten auszubilden.

ären und sekundären aromatischen Hydrazine reagieren bekannt- mit Ketonen und Aldehyden unter Wasseraustritt. Z. B. liefern 1 und Aceton

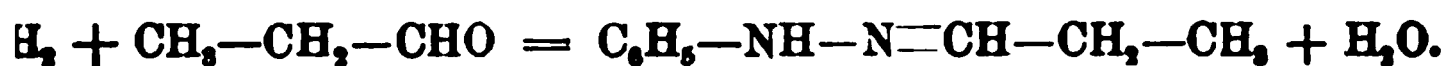


Phenylhydrazinacetone.

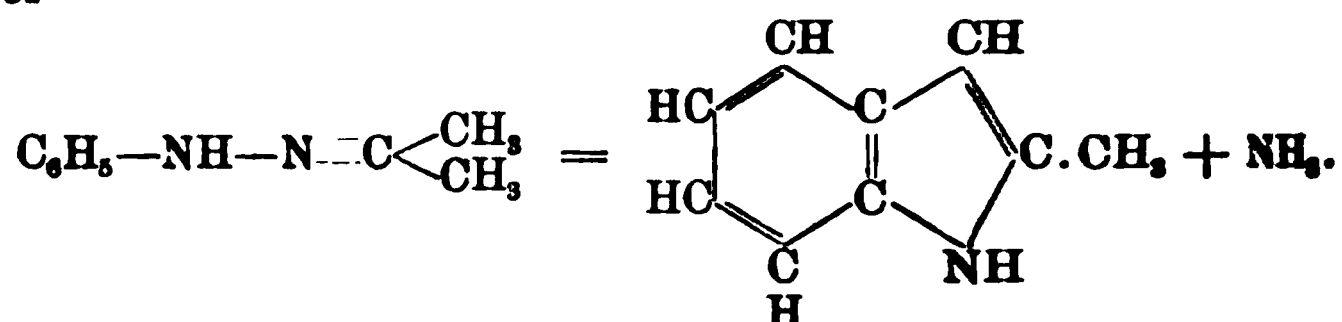
Phenylhydrazin und Aceton liefern Methylphenylhydrazinacetone.



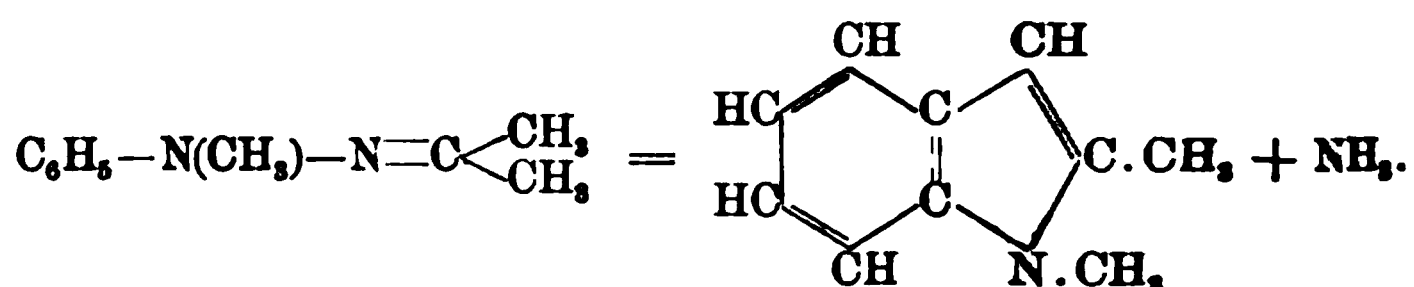
Phenylhydrazin und Propylaldehyd geben so Propylidenphenylhydrazin.



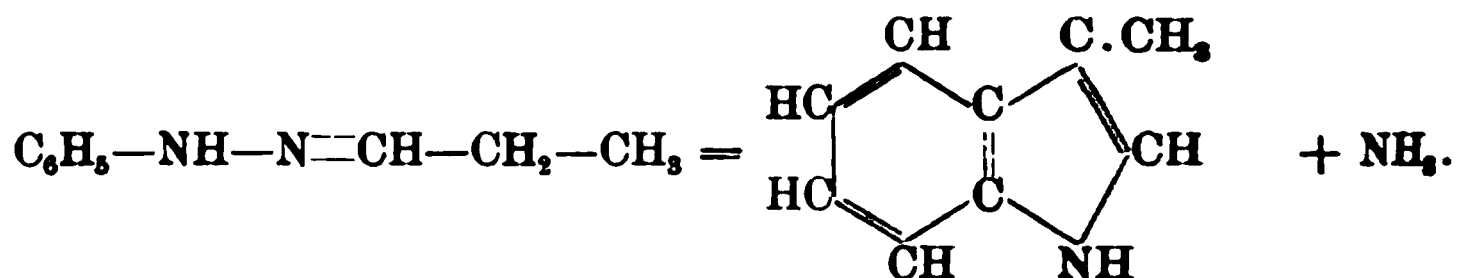
Werden nun diese Produkte in der gleich zu beschreibenden Weise mit Zinkchlorid behandelt, so verlieren auch sie die Elemente des Acetons und verwandeln sich in Indolderivate. So liefert Acetonphenylhydrazin Methylketol



Acetonmethylphenylhydrazin liefert Dimethylindol



Propylidenphenylhydrazin liefert Skatol



Nicht unerwähnt bleibe, daß auch, wenn man Acetonphenylhydrazin in konzentrierter Schwefelsäure löst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und mit Wasser verdünnt, sich durch Destillation mit Wasserdampf beträchtliche Mengen von Methylketol gewinnen lassen.

Etwas bessere Resultate erhält man bei Einwirkung von Chlorzink auf Acetonphenylhydrazin, wobei das Öl durch Bildung eines Zinkchlorats erstarrt. Wird das letztere bis auf 200° weiter erhitzt, so erhält man ebenfalls Methylketol in wechselnder Menge. Außerordentlich viel besser verläuft aber der Prozeß bei Anwendung von Chlorzink, welches somit das geeignetste Mittel ist.

Dazu mischt man das Acetonphenylhydrazin mit der vier- bis fünffachen Menge festen Chlorzinks<sup>1</sup> und erhitzt in einem auf 170—180° erwärmten Bade. Nach 1—2 Minuten tritt die Reaktion ein, und ist in wenigen Minuten beendet. Hierbei schmilzt die Masse und färbt sich dunkel. Wird sie nach dem Erkalten zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destilliert, so geht das Methylketol<sup>2</sup> als fast farbloses, essbares Öl in die Vorlage. Die Ausbeute beträgt mehr als 60% Theorie.

Wird das Acetonmethylphenylhydrazin mit der fünffachen Menge Zink einige Stunden auf 130° erhitzt, so resultiert eine dunkle Schmelze, welche durch Destillation mit Wasserdampf sehr leicht und in großer Menge das Dimethylindol abgetrieben wird.

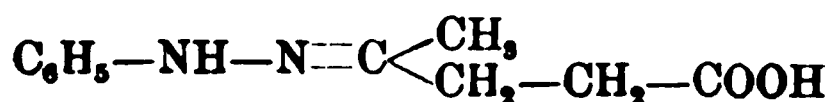
<sup>1</sup> D. R.-P. 38784. — <sup>2</sup> siehe auch B. 13. 187.

Man erhitzt man Propylidenphenylhydrazin mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkchlorids, so tritt manchmal die Reaktion von selbst unter lebhafter Wärmeentwicklung und Aufschäumen der Masse ein. Im anderen Falle erhitzt man in einem Bade, bis die gleichen Erscheinungen eintreten. Die dunkle Schmelze wird durch Destillation mit Wasserdampf eine große Menge von Skatol gewonnen, welches nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist.

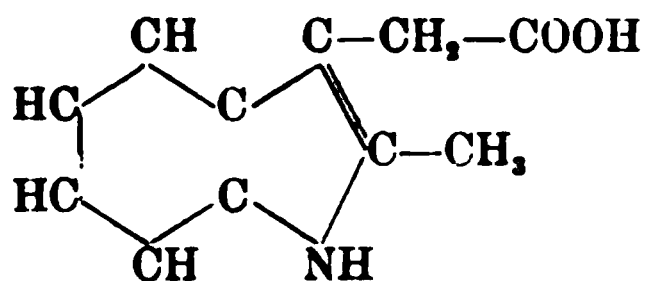
Acetophenonphenylhydrazin so bei 170° behandelt, liefert ganz glattes Indol  $C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot NH$ . Desoxybenzoinphenylhydrazin giebt Ethylindol  $C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot NH$ . Selbst in der Naphtalinreihe sind die Reaktionen die gleichen, und so erhält man aus Aceton-β-Naphtylin das Methyl-β-Naphtindol  $C_{10}H_6 \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH$ .

Weiter kann man auch hier statt der gewöhnlichen Ketone und Aldehyde auch Kohlenwasserstoffe verwenden.

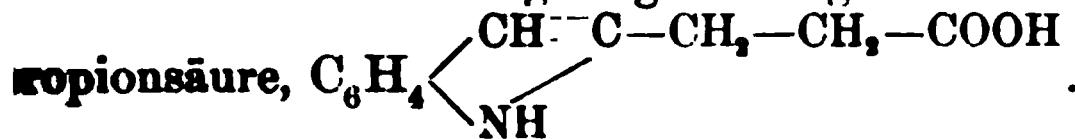
Wird Phenylhydrazinlävulinsäure



mit Zink einige Stunden im Ölbad auf 120—130° erhitzt, so bleibt nach dem Behandeln der Schmelze mit schwacher Salzsäure eine gelbgefärbte Masse ungelöst, welche beim Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Krystalle von Ethylindollessigsäure



neben ihr entsteht in geringer Menge eine zweite Säure, wahrscheinlich Propionsäure,  $C_6H_4$



Erhitzt man die Phenylhydrazinbenztraubensäure mit der gleichen Menge Zink auf 190°, so erfolgt eine heftige Reaktion, und durch Destillation der dunklen Schmelze mit Wasserdampf erhält man kleine Mengen von Indol, welches durch Zersetzung einer intermediär gebildeten Indolkarbonsäure entsteht.

Glatter ist hier der Vorgang bei Anwendung des Esters. In ihm ist das so bewegliche Wasserstoffatom der Carboxylgruppe festgelegt.

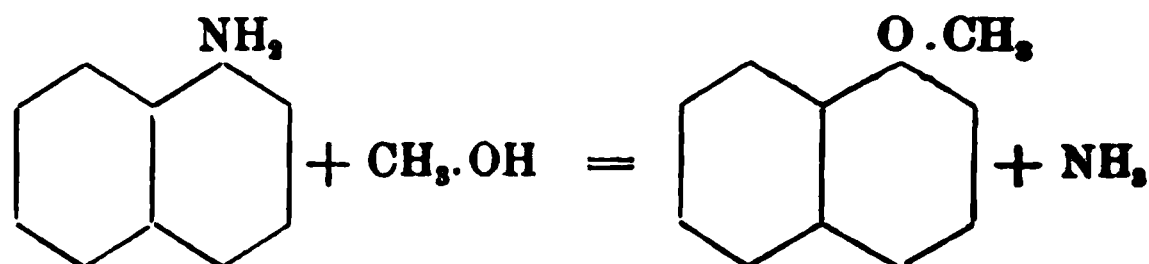
Wird der Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester<sup>1</sup> mit dem gleichen Gewicht Zink einige Zeit auf 190° erhitzt, so resultiert eine dunkle Schmelze, welche, mit Wasser behandelt, an Äther in reichlicher Menge Indol abgiebt, das zum großen Teil aus Indolkarbonsäureester besteht.

Beim Erwärmen mit Alkalien wird derselbe leicht verseift und beim Erhitzen über 220° verliert sie, wie so viele derartige Säuren, die Indol an der Kohlensäure und liefert reichliche Mengen Indol. Diese frühere Darstellung des Indols selbst ist aber inzwischen durch die von Thiele (siehe Seite 674) überholt.

Nach der Chlorzinkmethode hat BRUNCK<sup>1</sup> auch das Thio-  
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C.C_4H_9S$  dargestellt.

Die Abspaltung von Ammoniak und zwar in fast quantitativer  
 in Gegenwart von Chlorzink war schon früher beobachtet gewesen,  
 aber kein besonderes Interesse zu bieten.

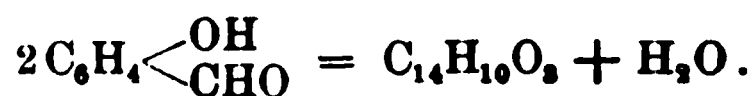
Nach HANTZSCH<sup>2</sup> entsteht nämlich unter Ammoniakabspaltung:  
 quantitativ  $\alpha$ -Naphtylmethyläther durch Erhitzen



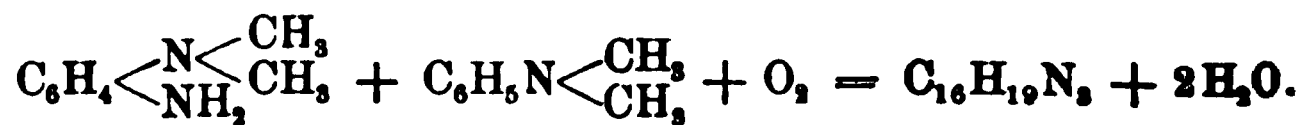
von ungefähr 3 Teilen Naphtylamin, ebensoviel Methylalkohol und 4  
 Chlorzink im Eischlußrohr auf 180—200°.

Auch gelöstes Chlorzink ist für innere Kondensationen verwendbar.  
 FRIEDLÄNDER und WEINBERG<sup>3</sup> erwärmten Amidozimtsäureester in  
 möglichst konzentrierten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Tage  
 auf 80—90° und erhielten beim Übertreiben der alkalisch gemachten  
 Lösung mit Wasserdampf das Äthylkarbostyryl (Äthoxychinolin).

Auch löste BOURQUIN<sup>4</sup> 3 Gewichtsteile Chlorzink in 2 Gewichtsteilen  
 käuflichem Eisessig in der Wärme, gab zur Schmelze 1 Teil Salicylsäure  
 erhitzte kurze Zeit auf 145° und goß in viel Wasser, worauf sich das Kon-  
 densationsprodukt abschied.



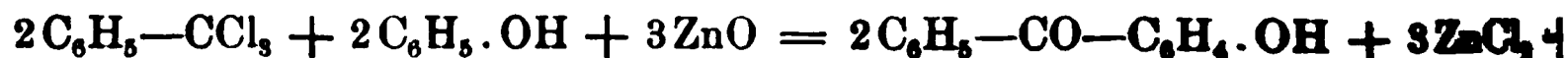
BINDSCHEDLER<sup>5</sup> verband mit der Kondensation zugleich die Oxydation.  
 Er behandelte 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin  
 in wässriger Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30° mit  
 Kaliumbichromat, daß 2 Atome Sauerstoff abgegeben werden konnten.  
 wenigen Minuten scheiden sich kupferglänzende, analysenreine Krystalle  
 „Dimethylphenylengrün“ ab.



### Zinkoxyd.

In Gegenwart des säurebindenden Zinkoxyds erhielten DORR und  
 STACKMANN<sup>6</sup> aus Benzotrichlorid und Phenol unter gleichzeitiger Oxydation  
 Benzoylphenol.

Je 30 g Phenol werden mit 20 g Zinkoxyd in einen Kolben gegeben  
 und gut gemischt, worauf der Mischung ganz allmählich 20 g Benzotrichlorid  
 zugefügt werden.



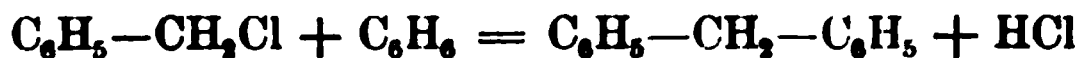
<sup>1</sup> Ann. 272. 201. — <sup>2</sup> B. 13. 1347. — <sup>3</sup> B. 15. 2103. — <sup>4</sup> B. 17. 54

<sup>5</sup> B. 16. 865. — <sup>6</sup> B. 9. 1919.

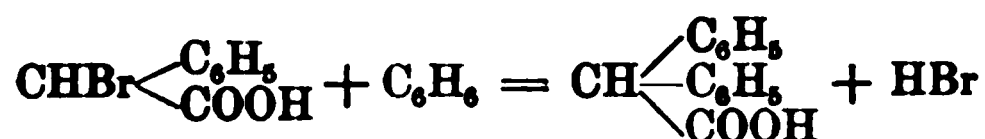
ler Tropfen bewirkt eine heftige Reaktion, und durch Erwärmen auf Wasserbade wird diese schliesslich zu Ende geführt. Die rotbraune wird mit Äther ausgezogen, und die ätherische Lösung vom Chlorzinkoxyd durch Filtration getrennt.

### Zinkstaub.

Wie fremd man noch im Jahre 1873 den „Kondensationen“ gegenüber ergiebt sich aus folgender Einleitung von MERZ<sup>1</sup> zu einer Arbeit über die aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden.“ Der eine (M.) hat früher mit Kollarits gezeigt, daß aromatische Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn sie mit wasserentziehenden Agentien erhitzt werden, Ketone liefern. Diese Reaktion legt Versuche nahe, um Ketone auch aus Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Da eine direkte Einwirkung nicht stattfindet, so hat nach den vorliegenden Erfahrungen das Inspielziehen einer fremden Reaktion Aussicht auf Erfolg, um vielleicht durch chemischen Anstoss den erwünschten Prozeß herbeizuführen. Hat gelegen war die Erprobung des von ZINCKE<sup>2</sup> für die Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen gefundenen Verfahrens. Wir haben in der That Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden an mit Metallen verschiedene Ketone erhalten u. s. w., doch ergab das Arbeiten sehr schlechte Ausbeuten. ZINCKE<sup>3</sup> hatte nämlich bereits auf diesem Wege unter Benutzung von Benzylchlorid und Benzol

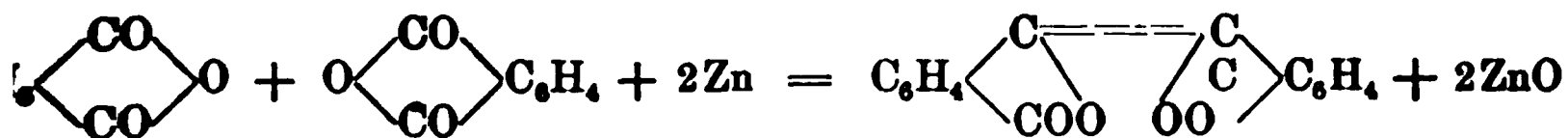


benzylmethan kondensiert. Später haben SYMONS und ZINCKE<sup>4</sup> mit Hilfe auch die Diphenylelessigsäure synthetisiert. Man löst zu dem etwa 20 g Phenylbromessigsäure in 40 g Benzol — bei mehr Material die Reaktion zu heftig — und trägt unter



man auf dem Wasserbade so lange in kleinen Mengen Zinkstaub ein, bis die Wasserstoffentwicklung — herrührend von der Einwirkung des Bromstoffs auf das Metall — stattfindet. Dann erhitzt man noch einige Minuten unter Rückfluß.

Beim Silber erfuhren wir, daß durch dessen Einwirkung auf Phtalyl- und Biphtalyl erhalten worden ist. Bequemer kommt man aber zu ihm, wenn man statt vom Chlorid vom Anhydrid der Säure ausgeht. Dazu verfährt man nach WISLICENUS<sup>5</sup> so, daß man 200 g Phtalsäureanhydrid



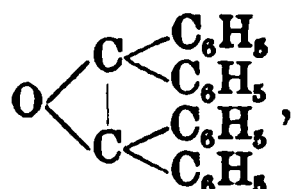
man Wasserbade in 1 kg Eisessig löst, worauf in kleinen Portionen

<sup>1</sup> B. 6. 1240. — <sup>2</sup> Ann. 159. 373. — <sup>3</sup> Ann. 159. 374. — <sup>4</sup> Ann. 171. 123. — <sup>5</sup> B. 17. 2179.



eingetragener Zinkstaub beim Umschütteln anfangs schnell verdunstet. Dabei steigt die Temperatur oft bis zum heftigsten Sieden der Flüssigkeit, ohne daß sich Wasserstoff entwickelt. Sehr bald beginnt die Ausscheidung von feinen zarten Nadelchen, welche die Masse breiig erstarren lassen. Man schließt schließlich 300 g Zinkstaub eingetragen, so wird die auf dem Wasserbade ständig erhitzte Masse wieder dünnflüssiger, und nun macht sich die Wasserstoffentwicklung durch Auftreiben des Bodensatzes bemerkbar. Hierauf entfernt man schnell von diesem ab, und wäscht noch mit etwas Eisessig nach, aus dem Filtrat beim Erkalten das Biphtalyl auskrystallisiert.

Als PAAL<sup>1</sup> auf eine Mischung von 18 g Acetylchlorid (das Vielfache der Theorie) und 10 g Benzophenon, welche in trockenem Äther gelöst, Zinkstaub wirken ließ, trat freiwilliges Sieden ein, und es bildete sich quantitativ  $\beta$ -Benzpinakolin,



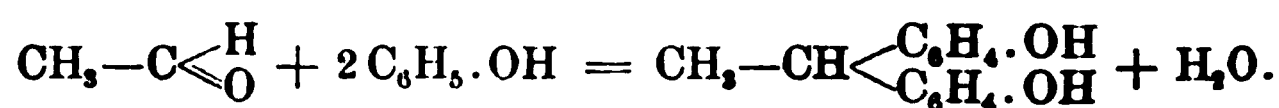
während bei Verwendung von nur 4,5 g Acetylchlorid quantitativ  $\alpha$ -Benzpinakolin entsteht.

### Zinntetrachlorid.

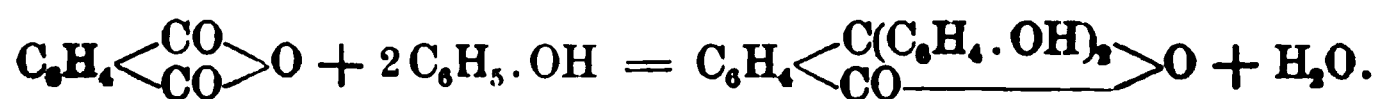
Zinntetrachlorid scheint besonders für die Kondensation von Phenolen verschiedensten Körperklassen geeignet zu sein.

STEINER<sup>2</sup> empfiehlt seine Verdünnung mit Chloroform, falls die Wirkung zu heftig ist.

FABINYI<sup>3</sup> fügte das Chlorid tropfenweise zu einer kalt gehaltenen Mischung von geschmolzenem Phenol und Paraldehyd, bis nach halbstündigem Erhitzen noch Dämpfe von Zinnchlorid am Produkt bemerkbar waren. Nachdem es mit Wasser gut gewaschen, kam er durch Destillation im luftverdünnten Raum zum Diphenoläthan.



v. BAEYER<sup>4</sup> fand schon für die Darstellung der Phtaleine das Zinntetrachlorid am geeignetsten. Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid während 5 Stunden auf 120°, so erhält man eine braune Schmelze. Diese wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, der Rückstand in kohlensaurem Natrium gelöst. Die vom Zinnniederschlag abfiltrierte Lösung wird durch Salzsäure gefällt.



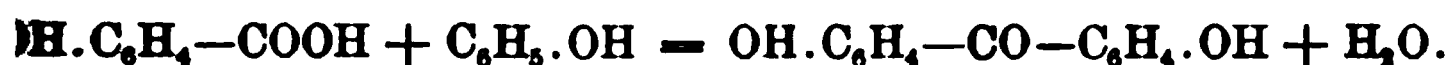
Man erhält so das Phenolphthalein in beinahe reinem Zustande.

MICHAEL<sup>5</sup> erhitzte mit 40 g Zinntetrachlorid je 50 g Phenol und Oxalsäure (Zinnchlorid giebt weniger gute Ausbeuten) 14 Stunden auf dem Wasserbade.

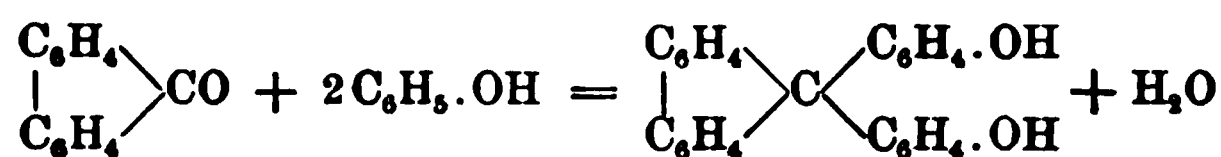
<sup>1</sup> B. 17. 1911. — <sup>2</sup> B. 11. 286. — <sup>3</sup> B. 11. 283. — <sup>4</sup> Ann. 202. 68.

<sup>5</sup> B. 16. 2298.

und dann noch einige Zeit auf 125°. Die Schmelze wurde durch Umpf vom Phenol befreit und mit einem grossen Ueberschuß von Natriumcarbonatlösung gekocht.



dem Filtrat fällt Kohlensäure Salicylphenol, also Dioxybenzophenon. BE und AUBIN<sup>1</sup> erhitzen 5 g Diphenylenketon mit 7,5 g Phenol und Zinnchlorid während 6 Stunden auf 115—120°, zogen das erhaltene gut mit Wasser aus, und lösten den Rückstand in Natronlauge. Es wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus diesem liefs sich schliesslich Ligroin die Verbindung  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Diphenylendioxyphenylmethan



in reiner Form ausfallen.

finden im vorangehenden folgende Kondensationen. Der Übersicht halber sind die beiden Komponenten auch ihrerseits nach dem Alphabet ge-

	Seite
<b>Aldehyd zu Aldol</b> . . . . .	675
<b>Aldehyd und Acetessigester zu Äthylidenacetessigester</b> . . . . .	607. 667
„ „ „ Acetäthylidenessigester . . . . .	617
„ „ „ Äthylidendiacetessigester . . . . .	616
„ Alkohol zu Acetal . . . . .	623. 667
„ Amidobenzaldehyd zu Chinolin . . . . .	650
„ Benzaldehyd zu Benzylidenacetessigester . . . . .	614
„ „ „ Zimtaldehyd . . . . .	665
„ Formaldehyd zu Pentaerythrit . . . . .	634
„ zu Krotonaldehyd . . . . .	643
„ und Nitromethan zu Nitroisopropylalkohol . . . . .	633
<b>Diäthylanilin und Phtalsäureanhydrid</b> . . . . .	584
„ zu Flavanilin . . . . .	584
„ und Acetyl bromid zu Amidoacetophenon . . . . .	600
<b>Essigester und Aldehydammoniak zu Dihydrokollidinkarbonsäureester</b> . . . . .	582
„ Ameisensäureester zu Äthoxykrotonsäureester . . . . .	586
„ Amidobenzaldehyd zu Methylchinolinkarbonsäureester . . . . .	651
„ Benzaldehyd zu Benzylidenacetessigester . . . . .	614
„ Formaldehyd zu Diacetylglutarsäureester . . . . .	616
„ Orthoameisensäureester zu Äthoxykrotonester . . . . .	699
„ Phenanthrenchinon zu Phenanthroxylidenacetessigester . . . . .	606. 631
„ Phenylharnstoff . . . . .	582
„ Resorcin zu Resocyanin . . . . .	610
„ Salicylaldehyd zu Acetkumarin . . . . .	616
„ Tannin zu Tannacetessigester . . . . .	627
<b>Aldehyd Ameisensäureester zu Acetylaldehyd</b> . . . . .	646
„ Benzoesäureester zu Benzoylacetone . . . . .	645
„ Benzoin zu Ketoxyphenyltetrahydrobenzol . . . . .	628
„ Bernsteinsäureester zu Dimethylitakonester . . . . .	648
„ Citral zu Pseudojonon . . . . .	609
„ Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan . . . . .	701
„ Essigester zu Acetylacetone . . . . .	637
„ Furfurol zu Furfurylidenacetone . . . . .	671

Aceton und Malonester zu Isopropylenmalonester . . . . .	
„ zu Mesitylen . . . . .	
„ und Paraldehyd zu Dimethylchinolin . . . . .	
„ „ Phenol zu Dimethyldiphenolmethan . . . . .	
„ „ Pyrrol zu Isopropylpyrrol . . . . .	
„ „ Salicylaldehyd zu Oxybenzalacetone . . . . .	
„ „ „ „ Dioxydibenzalacetone . . . . .	
„ „ Zimtaldehyd zu Cinnamenvinylmethylketon . . . . .	
Acetonnaphtylhydrazin zu Methylnaphtindol . . . . .	
Acetonphenylhydrazin zu Methylketol . . . . .	
Acetophenon und Ameisensäureester zu Benzoylaldehyd . . . . .	
„ „ Amylnitrit zu Nitrosoacetophenon . . . . .	
„ „ Benzoeester zu Benzoylacetophenon . . . . .	
„ „ Benzaldehyd zu Benzalacetophenon . . . . .	
„ „ Essigester zu Benzoylacetone . . . . .	
„ zu Triphenylbenzol . . . . .	
„ und Kohlensäureester zu Benzoylessigester . . . . .	
„ „ Oxalester zu Benzoylbrenztraubenester . . . . .	
„ „ Salicylaldehyd zu Oxybenzalacetophenon . . . . .	
„ „ Salicylaldehyd zu Oxybenzaldiacetophenon . . . . .	
Acetylaldehyd zu Triacetylbenzol . . . . .	
Acetylchlorid und Benzaldehyd zu Zimtsäure . . . . .	
„ „ Benzophenon zu Benzpinakolin . . . . .	
„ „ Brombenzol zu Acetylbrombenzol . . . . .	
„ „ Chlorphenol zu Chloroxyacetophenon . . . . .	
„ „ Durol zu Monoacetyldurol . . . . .	
„ „ Durol zu Diacetyldurol . . . . .	
„ „ Hydrochinon zu Chinacetophenon . . . . .	
„ „ Mesitylen zu Diacethylmesitylen . . . . .	
„ „ Phenol zu Oxyacetophenon . . . . .	
„ „ Phloroglukin zu Acetphloroglukin . . . . .	
„ „ Resorcin zu Resacetophenon . . . . .	
„ „ Thymol zu Acetylthymol . . . . .	
„ „ Traubenzucker zu Pentaacetyltraubenzucker . . . . .	
„ „ Xylol zu Methylxylylketone . . . . .	
Äthylalkohol und Anilin zu Äthylanilin . . . . .	
„ „ Benzaldehyd zu Benzdiäthylacetal . . . . .	
„ „ Zimtaldehyd zu Zimtdiäthylacetal . . . . .	
Äthylbenzol „ Butylchlorid zu Butyltoluol . . . . .	
Äthylbenzylanilinsulfosäure und Oxybenzaldehyd zu Oxydibenzyläthyl- triphenylmethandisulfosäure . . . . .	
Äthylbromid und Benzol zu Äthylbenzol . . . . .	590.
„ „ „ „ Hexäthylbenzol . . . . .	
Äthylen und Benzol zu Styrol . . . . .	
Äthyljodid und Phenol zu Propylphenol . . . . .	
Aldehydosalicylsäure und Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan . . . . .	
Allyljodid und Methylheptenon zu Homolinalool . . . . .	
oxykarbonsäure . . . . .	
Allyljodid und Phenol zu Propylphenol . . . . .	
Ameisensäureester und Kampfer zu Kampferaldehyd . . . . .	
„ „ Jodäthyl zu Diäthylkarbinol . . . . .	
Amidoalixarin, Glycerin und Arsensäure zu Dioxyanthrachinolin . . . . .	
Amidodimethylanilin und Benzil . . . . .	
Amidokresol und Formaldehyd zu Diamidodioxyditolylmethan . . . . .	
Amidophenol und Bernsteinsäureanhydrid zu Rhodamin . . . . .	
Amidophenol und Nitrochlorbenzolkarbonsäure zu Nitrooxydiphenylaminindiker- säure . . . . .	
Amidophenol und Phtalsäure . . . . .	
Amidosalicylsäure und Chlornitrobenzoesäure zu Nitrooxydiphenylaminindiker- säure . . . . .	
Amidozimtsäureester zu Äthoxychinolin . . . . .	
Ammoniak und Piperonal . . . . .	

	Seite
Hydrat zu Amylen . . . . .	658. 664
Acetoxybenzoylacetone zu Phenolchinaldin . . . . .	658
Propionitril zu Anilidopropionsäureamid . . . . .	693
Purpurin und Naphtylamin zu Anilidonaphtylamidopurpurin . . . . .	611
und Äthylenbromid zu Diäthylendiphenyldiamin . . . . .	655
„ Benzotrichlorid zu Diamidotriphenylkarbinol . . . . .	618
„ Benzylchlorid zu Dibenzylanilin . . . . .	650
„ Brenzkatechin zu Oxydiphenylamin . . . . .	613
„ Chlorkohlensäureester zu Phenylkarbaminsäureester . . . . .	632
„ Glycerin und Arsensäure zu Chinolin . . . . .	690
„ „ Nitrobenzol zu Chinolin . . . . .	692
„ Hydrochinon zu Diphenylphenylendiamin . . . . .	704
„ Leukochinizarin zu Leukochinizarinmonoanilid . . . . .	623
„ Naphtazarin zu Anilidonaphtazarin . . . . .	612
„ Naphtol zu Phenylnaphtylamin . . . . .	612
Nitrat zu Phenylnitramin . . . . .	624
und Nitrobenzol und Benzotrichlorid . . . . .	648
„ Orcin zu Phenylxytolylamin . . . . .	613
„ Oxyanthrachinon . . . . .	692
„ Paraldehyd zu Chinaldin . . . . .	666
„ Purpurin zu Anilidopurpurin . . . . .	623. 672
„ „ Dianilidopurpurin . . . . .	611. 672
„ Schwefel zu Thioanilin . . . . .	676
„ Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Tetramethyltriamidotriphenylmethan . . . . .	580
„ Tetroxynaphtalin zu Anilidotetroxynaphtalin . . . . .	673
„ Trinitrophenol . . . . .	608
lin und Fluoresceinchlorid zum Farbstoff . . . . .	703
l und Blausäure und Salzsäure zu Anisaldehyd . . . . .	595
amilsäure und Glycerin zu Indigo . . . . .	629
„ „ „ „ Phenylglycinkarbonsäure . . . . .	631
rose und Blausäure zu Arabinosekarbonsäureamid . . . . .	607
aldehyd und Alkohol zu Benzdiäthylacetal . . . . .	668
„ „ Benzylecyanid zu Dicyandibenzil . . . . .	628
„ „ „ „ Phenylzimtsäurenitril . . . . .	617. 648
„ „ Cyanessigester zu Cyanzimtsäureester . . . . .	648
„ „ Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan . . . . .	627. 656. 659
„ „ Essigester zu Zimtester . . . . .	638
„ „ Essigsäureanhydrid zu Zimtsäure . . . . .	641
„ „ Malonsäure zu Benzalmalonsäure . . . . .	623
„ „ Malonsäure zu Zimtsäure . . . . .	607. 617
„ „ Malonsäureester zu Benzylidenmalonester . . . . .	606
„ „ Methylketol zu Benzylidenmethylketol . . . . .	670
„ „ Naphtol zu Benzylidennaphtol . . . . .	628
„ „ Nitromethan zu Phenylnitroäthylen . . . . .	700
„ „ Phenanthrenchinon zu Phenanthrenhydrochinonbenzoat . . . . .	583
„ „ Thymol zu Dithymylphenylmethan . . . . .	680
anilid und Dimethylanilin zu Dimethylamidobenzophenon . . . . .	659
hydrol und Benzol zu Triphenylmethan . . . . .	580
ester und Essigester zu Benzoylessigester . . . . .	645
essigsäure und Benzol zu Benzophenon . . . . .	662
„ „ Dimethylanilin zu Phenylketodimethylanilin . . . . .	663
„ „ Resorcin zu Dioxybenzophenon . . . . .	704
essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zu Benzoylbenzoesäure . . . . .	703
l und Benzhydrol zu Triphenylmethan . . . . .	580. 662
„ Benzoylchlorid zu Benzophenon . . . . .	622
„ Benzylchlorid zu Diphenylmethan . . . . .	586. 604. 709
„ Brenztraubensäure zu Methylidiphenylessigsäure . . . . .	681
„ Chloral zu Trichlordiphenyläthan . . . . .	678
„ Chlormethyl zu Toluol . . . . .	587
„ Chloroform zu Triphenylmethan . . . . .	584. 602. 605
zu Diphenyl . . . . .	609



	Seite
Phthalin und Phenol zu Tetrahydronaphtylphenol . . . . .	682
Äthylester und Natriummalonester zu Natriumamyltrikarbonsäureester . . . . .	625
Nitrobenzoylbenzoesäure zu Dimethylamidoanthrachinon . . . . .	683
Nitrooxybenzoesäure und Resorcindimethyläther zu Dimethylrhodoläther . . . . .	686
Nitrophenol und Phtalsäureanhydrid zu Tetramethylrhodamin . . . . .	682
Nitrophenol und Dimethylphenylendiamin zu Farbstoff . . . . .	708
„ Gallussäure . . . . .	661
„ Naphtanilid zu Dimethylamidophenylnaphtylketon . . . . .	660
„ Nitrobenzaldehyd zu Dimethyldiamidonitrotriphenylmethan . . . . .	700
„ „ „ Nitrodimethylamidobenzhydrol . . . . .	669
„ Orthoameisenester zu Hexamethylparaleukanilin . . . . .	699
„ Phosphorchlorid zu Dimethylanilinchlorphosphin . . . . .	597
„ Phtalsäureanhydrid zu Phtalein . . . . .	702
„ Tetramethyldiamidobenzophenon zur Leukobase des Hexamethylpararosanilins . . . . .	664
„ Toluylsäure zu Farbstoff . . . . .	694
„ und Phtalsäureanhydrid zu Phenylbenzoylbenzoesäure . . . . .	601
„ Nitrobenzaldehyd zu Diphenyldiamidonitrotriphenylmethan . . . . .	700
„ Keton und Phenol zu Diphenyldioxyphenylmethan . . . . .	711
„ Methan zu Tetraphenyläthylen . . . . .	676
„ und Oxalester zu Oxaleessigester . . . . .	645
„ und Guajakol zu Acetovanillon . . . . .	598
„ „ Trimethyläthylen zu Essigsäuretrimethylenester . . . . .	698
„ Anhydrid und Phtalsäureanhydrid zu Phtalylessigsäure . . . . .	626
„ „ Salicylaldehyd zu Kumarin . . . . .	641
„ „ Traubenzucker zu Pentaacetyldextrose . . . . .	698
„ „ Toluylaldehyd zu Methylzimtsäure . . . . .	642
„ „ Trichlorbenzaldehyd zu Trichlorzimtsäure . . . . .	642
„ Aldehyd zu Formose und Methose . . . . .	634. 675
„ und Gallussäure zu Hexaoxydiphenylmethandikarbonsäure . . . . .	651. 665
„ Nitrobenzol zu Dinitrodiphenylmethan . . . . .	678
„ Nitromethan zu Nitroisobutylglycerin . . . . .	633
„ Nitrophenol zu Dinitrodioxydiphenylmethan . . . . .	678
„ Phenetidin zu Diamidodiäthoxydiphenylmethan . . . . .	665
„ Phenole zu Oxyalkoholen . . . . .	652
„ Phenylglykol zu Methylenphenylglykoläther . . . . .	687
„ Salicylsäure zu Dioxydiphenylmethandikarbonsäure . . . . .	689
„ Aldehyd und Glycerinketon zu Akrose . . . . .	653
„ Aldehyd und Methylalkohol zu Glykoldimethylacetal . . . . .	667
„ Chlorid und Pentamethylbenzol zu Pentamethylbenzoesäure . . . . .	601
„ Iridin und Opiansäure zu Isonarkotin . . . . .	685
„ und Methylheptenon zu Homolinalool . . . . .	696
„ und Jodmethyl zu Toluol . . . . .	638
„ und Oxalester zu Dimethyloxalester . . . . .	695
„ Säure zu Adipinsäure . . . . .	635
„ m zu Dithienyl . . . . .	694
„ Aldehyd zu Diisopropylglykol . . . . .	632
„ Alkohol und Phenol zu Isobutylphenol . . . . .	704
„ Aldehyd zu Diisobutyl . . . . .	638
„ Acetylen zu Methylisopropylketon . . . . .	693
„ zu Cymol . . . . .	625
„ Aldehyd und Salzsäure und Toluol zu Methylbenzaldehyd . . . . .	593. 636
„ „ „ Mesitylen zu Trimethylbenzaldehyd . . . . .	593
„ Aldehyd Propylalkohol zu Propylkresol . . . . .	634
„ Alkohol zu Terpen . . . . .	605
„ re und Salicylaldehyd zu Kumarinkarbonsäure . . . . .	616
„ und Naphtalin zu Dinaphtylmethan . . . . .	678
„ Alkohol und Naphtylamin zu Naphtylmethyläther . . . . .	708
„ „ Nitrobenzaldehyd zu Nitrobenzdiäthylacetal . . . . .	667
„ „ Resorcin zu Resorcinmonomethyläther . . . . .	627
„ „ Salicylsäure zu Aurintrikarbonsäure . . . . .	689



Methylanilin und Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Pentamethyltriamidotriphenylmethan . . . . .	
Methyldiphenylamin und Tetrachlorkohlenstoff zu Methyldiphenylaminblau . . . . .	
Methylendiresorcylsäure und Salicylsäure zu Dioxyaurintrikarbonsäure . . . . .	
Methylketol und Tetraäthyldiamidobenzhydrol . . . . .	
Naphtalin zu Dinaphtyl . . . . .	
Naphtalsäureanhydrid und Phenol zu Phtalein . . . . .	
Naphtol und Paraldehyd zu Äthylidenglykoldinaphtyläther . . . . .	
„ „ Toluidin zu Tolylnaphtylamin . . . . .	
Naphtylamin und Propylenbromid zu Propylidennaphtyldiamin . . . . .	
Naphtylaminsulfosäure und Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Tetramethyldiaminaphtylaminmethansulfosäure . . . . .	
Nitrobenzaldehyd und phenyllessigsäures Natrium zu phenylnitroximtsäure Natrium . . . . .	
Nitrobenzamid zu Nitrobenzonitril . . . . .	
Nitrobenzol und Toluidin zu Methylazoxybenzol . . . . .	
Nitrotoluol und Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Tetramethyldiamidodinitrotoluolmethan . . . . .	
Nitrotoluolsulfosäure und Toluylendiamin zu einem Diazokörper . . . . .	
Oxybutylameisenester zu Dimethylakrylester . . . . .	
Paraldehyd und Naphtol zu Äthylidenglykoldinaphtyläther . . . . .	
„ „ Phenol zu Diphenoläthan . . . . .	
Pentamethylbenzol und Phosgen zu Pentamethylbenzoylchlorid . . . . .	
Phenol und Diphenylenketon zu Diphenylendioxyphenylmethan . . . . .	
„ „ Phtalalehydsäure zu Oxyphenylphtalid . . . . .	
„ „ Phtalsäureanhydrid zu Phenolphtalein . . . . .	
„ „ Salicylsäure zu Dioxybenzophenon . . . . .	
Phenylhydrazinlävulinsäure zu Methylindolessigsäure . . . . .	
Phenylhydrazonbrenztraubenester zu Indolkarbonester . . . . .	
Phenylhydroximtsäure zu Phenylhydrindon . . . . .	
Phtalid und Phtalsäureanhydrid zu Diphtalyl . . . . .	
Phtalylchlorid zu Biphtalyl . . . . .	
Phtalsäureanhydrid zu Biphtalyl . . . . .	
„ und Resorcin zu Fluorescein . . . . .	
„ „ Tolylessigsäure zu Xylalphtalid . . . . .	
Propiolsäureester zu Benzoylessigester . . . . .	
Propionsäure und Resorcin zu Propionylresorcin . . . . .	
Propionylchlorid zu Propionylpropionsäure . . . . .	
Propylidenphenylhydrazin zu Skatol . . . . .	
Pseudoharnsäure zu Harnsäure . . . . .	
Pyridyltrichloroxypropan zu Pyridyltrichlorpropylen . . . . .	
Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zu Methan . . . . .	
Terpenalkohol zu Sesquiterpen . . . . .	
Thioalkohol und Traubenzucker zu Glukoseäthylmerkaptal . . . . .	
Thiodinaphtylamin zu Dinaphtylkarbaxol . . . . .	
Weinsäure zu Pyroweinsäure . . . . .	
Zimtaldoxim zu Isochinolin . . . . .	



## Nitrieren.

nitriert mit:

*Salpetersäure.*

*lpetersäure.*

*er Salpetersäure.*

*nd Eisessig.*

*nd Schwefelsäure.*

*chwefelsäure.*

*re.*

*Salpetersäureanhydrid (?)*.

*on von Nitrosokörpern.*

Besondere Abschnitte sind gewidmet:

*Der Nitrierung von Amidokörpern.*

*Der Verwendung der Nitate von Amido-*  
*körpern.*

*Der Nitrierung acylierter, benzenylierter*  
*u. s. w. sowie alkylierter Amidokörper.*

*Dem Verhalten von Diazokörpern gegen*  
*Salpetersäure und salpetrige Säure.*

*Der Nitrierung aliphatischer Körper.*

umfassende Betrachtung dessen, was bisher hinsichtlich der  
leistet worden ist, zeigt, daß wir es wieder einmal mit einem  
Arbeitsmethoden zu thun haben, welches sich in sehr vielen Be-  
h in seinem Anfangsstadium befindet. Gewiß kann man Nitro-  
entlich in aromatische Verbindungen aller Art einführen, aber  
aktum an sich ist man eigentlich noch nicht sehr weit hinaus-  
Wenn man sieht, wie sehr der Eintritt der Gruppen namentlich  
es Entstehens von Isomeren noch von uns unbekannten Faktoren  
wie sehr er von Nachbargruppen beeinflusst wird, überzeugt  
ht davon; denn mehr als daß er durch Nachbargruppen beein-  
veifs man kaum. Was fast immer fehlt, ist die Möglichkeit,  
Einfluß vorhersehen zu können, dazu ist bisher kaum ein  
cht, das muß noch heute rein ausprobiert werden, wie z. B.  
ig des o-Nitroanilins zeigen wird. Arbeiten von einem theore-  
aktisch so großen Werte wie die BAMBERGERS über die Vor-  
sich beim Nitrieren von Amiden abspielen, sind wohl als die  
eine auf diesem seiner Aufklärung harrenden und so bedürftigen  
etrachten. Sie zeigen, daß auch hier vieles hinsichtlich aller  
ionen wird klargelegt werden können, von dem wir bisher nur  
nis zu erreichen wissen, welche letztere uns, mangels der fehlen-  
stufen, dann meist als ein glücklich erreichtes Zufallsergebnis  
fs.

n der Nitrierung stets in Betracht kommende stark oxydierende

Salpetersäure macht sich besonders darin geltend, daß die  
ie aromatischen angreifbaren aliphatischen Körper fast immer  
iert statt nitriert werden, so daß man die meisten von ihnen  
egen darstellen kann.

Bei den aromatischen Körpern pflegt sich der Ring verhältnißmäßig leicht nitrieren zu lassen, während etwa vorhandene Seitenketten nicht direkt nitrierbar sind. Ja diese aliphatischen Reste werden die Ringe nicht gerade schwer durch Salpetersäure oxydiert, und zwar leichter, je länger ihre Kohlenstoffkette ist. So erhielt FRITICA,<sup>1</sup>

Cymol  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH \end{smallmatrix} < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH \end{smallmatrix}$  <sup>(1)</sup>/<sub>(4)</sub> in gelinde siedende rote Salpetersäure von

Gew. 1,5 eintrug, p-Nitrotolylsäure  $C_6H_3 \cdot NO_2 < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ COOH \end{smallmatrix}$  <sup>(1)</sup>/<sub>(4)</sub>, die sich bei Zugießen des Gemisches in Wasser direkt ausscheidet. Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure nimmt aber mit sinkender Temperatur außerordentlich ab, während die niedrige Temperatur ihre nitrierende Kraft durchaus in dem Maße beeinflusst. So nitriert man denn jetzt Aldehyde ganz mit ihr bei Temperaturen, die womöglich unter 0° liegen. Doch ist dieses erst ziemlich spät erkannt, indem die Annahme näher lag, daß Aldehyde beim Behandeln mit der Salpetersäure sogleich zur zugehörigen Säure würden oxydiert werden.

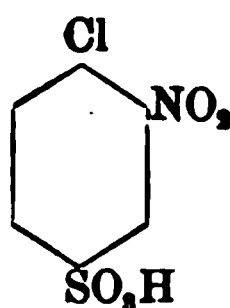
Seitenketten, und zwar solche aller Art, scheinen die Nitrierung förmiger Atomkomplexe, im Verhältnis zu dem von Seitenketten befreiten Ring, stets zu erleichtern. So ist Toluol leichter nitrierbar als Benzol und ebenso steht es mit dem Phenol. So werden wir sehen, daß die Darstellung des Trinitrophenols aus Phenol direkt nicht ganz leicht nicht glatt verläuft, die drei Nitrogruppen bequem ins Phenol einführt wenn man es vorher sulfiert, also statt von ihm von der Phenolsulfosäure ausgeht. Dabei scheint fast der Grundsatz zu gelten, je mehr Seitenketten desto besser.

Derartige Beeinflussungen müssen natürlich auf einer gewissen Beweglichkeit beruhen. So ist die Phenolsulfosäure an sich sehr beständig, erst wenn sie Nitrogruppen einverleibt, so hat die Sulfogruppe eine gewisse Beweglichkeit erlangt, daß sie hernach fast mühelos abspaltbar ist. Ist das nicht der Fall, so könnte ja auch die Methode gar nicht z. B. zur Darstellung des Trinitrophenols, also der Pikrinsäure in Betracht kommen, es wäre ja sonst eine Methode zur Gewinnung von nitrierten Sulfosäuren.

Die Übertragung des Verfahrens auf das  $\alpha$ -Naphthol, führte bei schon im Jahre 1869 zur Gewinnung von Dinitronaphthol<sup>2</sup> aus Naphtholsulfosäure. Aber 10 Jahre später fand CARO,<sup>3</sup> daß sich neben den beweglichen Sulfogruppen durch Steigerung der Sulfierungsenergie auch unbewegliche nitrierungsbeständige Sulfogruppen in das  $\alpha$ -Naphthol einfügen lassen gelangte so zur Dinitronaphtholsulfosäure, dem „Naphtholgelb S“ der wahrtesten Nitrofarbstoff. Also auch hier beruht noch alles auf Erfahrung, nichts auf Theorie. Man kann etwa sagen, daß im allgemeinen die Nitrierung von Sulfosäuren leicht Sulfogruppen abgespalten werden lassen, daß das Vorhandensein schon einer Nitrogruppe den Eintritt einer weiteren zu erschweren pflegt, woraus sich die Abspaltung von Sulfogruppen bei energischerer Nitrierung, um zu höher nitrierten Produkten zu gelangen erklärt. Nach NÖLTING<sup>4</sup> scheint die Abspaltung der Sulfogruppen leichter stattzufinden, je mehr Seitenketten aromatische Kohlenwasserstoffe

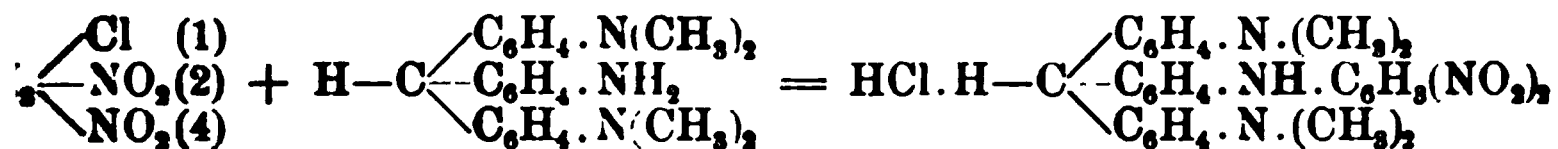
<sup>1</sup> Ann. 172. 309. — <sup>2</sup> B. 2. 113. — <sup>3</sup> D. R.-P. 10785. — <sup>4</sup> B. 25. 1

So erfolgt denn z. B.<sup>1</sup> beim Nitrieren der Mesitylsulfosäure, der p-Tolylsulfosäure, der Benzolsulfosäure, der Dinitrobutyltoluolsulfosäure, der p-Xylolsulfosäure, sowie der Phenolsulfosäure eine Abspaltung der Sulfogruppe. Doch lassen sich hieraus sichere Schlüsse auf das Verhalten der Beziehung noch nicht untersuchter Säuren nicht ziehen. Sollte doch die ortho-Beziehung der Phenol-p-sulfosäure, in welcher bei weitergehender Nitrierung die Sulfogruppe, um an die von ihr stets bevorzugte Parastelle zu gelangen, mit Leichtigkeit eliminiert, erwarten lassen, daß z. B. auch bei der p-Nitrierung ein gleiches bei der Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure



wird. Denn ebenso wie bei dem Phenol die Ortho- und Parastelle für die Nitrogruppe bevorzugt sind, ist dieses auch bei dem Chlorbenzol, wie die relativ leichte Bildung von Dinitrochlorbenzol beweist, der Fall. Es entsteht aber aus der o-Nitrochlorbenzolsulfosäure bei energischer Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von rauchender Salpetersäure (siehe dort) eine Dinitrochlorbenzolsulfosäure ohne Abspaltung der Sulfogruppe.

Wenig günstiger als bei Anwesenheit der Sulfogruppe liegen die Verhältnisse für die Weiterverarbeitung nitrierter Körper, wenn neben Nitrochlor am Ringe vorhanden ist. Dazu ist aber zu bemerken, daß Chlorbenzol nur sehr ungern Chlor aufnehmen, so daß seine Einführung als Chlorüberträger kaum zu erreichen ist; man wird deshalb, um Chlor am Ringe zu haben, erst chlorieren und dann nitrieren, denn die Gegenwart der Sulfogruppe stört die nachherige Nitrierungsmöglichkeit nicht. Während an der Sulfogruppe, wenn sie wieder abgespalten wird, Wasserstoff tritt, tritt an nämlich solches Chloratom hernach gegen alle möglichen Reste, die in der aliphatischen Reihe austauschen. Als Beispiel sei angeführt, die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol<sup>2</sup> auf m-Amidotetraalkyldiamidomethan

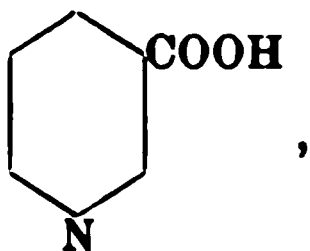


Es entsteht Dinitrophenolmetaamidotetramethyldiamidotriphenylmethan, was die Beweglichkeit des Halogens also geradezu an das in Säuren vorhandene Chloratom.

Nitrieren liefern z. B. o- und p-Chlornitrobenzol beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Nitranilin, während allerdings die m-Verbindung dieses nicht zeigt. Also nicht nur die Nitrogruppen an sich, sondern auch die Stellung zum Chlor ist bestimmend für des letzteren erhöhte Be-

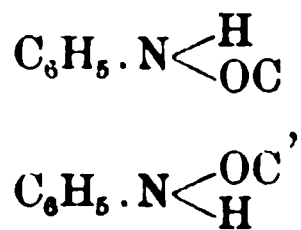
weglichkeit. Wir werden weiterhin im Kapitel Sulfieren sehen diese Beweglichkeit des Chlors geradezu dazu benutzen kann, und als dem besten Wege Dinitrochlorbenzol in Dinitrobenzolsulfid zu führen. Kurzum das neben Nitrogruppen am Ringe vorhanden zu Umsetzungen aller Art befähigt.

Wie die Verhältnisse beim Nitrieren stickstoffhaltiger Ringe noch nicht viel bekannt. Die Grundzüge scheinen die gleichen zu sein, d. h. Nebengruppen am Ringe erleichtern der Nitrogruppe. So ist Nikotinsäure,



das ist also eine Pyridinmonokarbonsäure, überhaupt nicht nitrierbar.  $\alpha$ -Amidonikotinsäure<sup>1</sup> sich leicht in die Nitrosäure überführen lassen.

Enthält der zu nitrierende Körper Amidogruppen, so erfordert besondere Berücksichtigung. Die Amidogruppen sind zu leicht oxydierbar, daß sie ohne weiteres der Salpetersäure widerstehen. In manchen Fällen genügt es schon die Amide in viel Schwefelsäure zu lösen. Der Übergang in schwefelsaure Salze in Gegenwart eines Überschusses der Säure gewährt, ist dann ausreichend. Außerdem ist die weitere Fällung von den salpetersauren Salzen der Amide aus dem Filtrat meist brauchbar als Schutz ist aber nur der Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Reste aller Art. Sowohl Alkylreste bewähren sich, Benzylidenverbindungen sind sehr bevorzugt. z. B. auch Verbindungen mit Purpurin kommen in Betracht, die Auswahl ist außerordentlich groß. Nun zeigt es sich, daß die Festlegung der Wasserstoffatome der Amidogruppe, ob nicht direkt am Ringe befinden, sondern von ihm durch das Sauerstoffatom getrennt sind, dennoch von größtem Einfluß auf die Stellung der Nitrogruppe beim nachherigen Nitrieren eintritt, welche der möglichen Nitroverbindungen also hernach allein oder wenigstens im Großen erhalten wird. Wenn sich Benzylidenanilin  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  verhält vom Acetanilid  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ OC \end{smallmatrix}$ , so mag das zeigen, daß im ersteren beide Wasserstoffatome des Amidorestes vorhanden sind, während in letzterem eines von ihnen noch vorhanden ist. Theoretisch nicht obachtend ist aber der sich zeigende Unterschied zwischen Benzanilid  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ OC \end{smallmatrix}$  hinsichtlich der sich bildenden Nitroverbindungen während das abweichende Verhalten des Oxanilids



<sup>1</sup> B. 26. 2189.

tsächlich Orthonitranilin liefert, vielleicht im Doppelmolekül be-  
sein mag. Nachdem es jetzt leicht möglich ist, die Amide auch zu  
ren (siehe Seite 242), also die beiden Wasserstoffatome durch je einen  
st zu ersetzen, scheint es wohl der Mühe wert, zu untersuchen, zu  
1 Isomeren das Nitrieren z. B. von Diacetylanilin Dibenzoylanilin  
 $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$  u. s. w. führen wird.

arbeiten, welche sich ernstlich damit beschäftigen, genau festzustellen,  
von jedem der Isomeren sich bei Nitrierungen bilden, liegen bis jetzt  
ich nur von HOLLEMANN<sup>1</sup> vor. In ihnen bestimmt er z. B. die Mengen  
n isomeren Dinitrobenzolen,<sup>1</sup> die man bei der Weaternitrierung von  
enzol erhält, aus dem spezifischen Gewicht der alkoholischen Lösung  
mmern, und bei der Nitrierung der Benzoesäure<sup>2</sup> ergibt sich die Menge  
ststandenen isomeren Mononitrobenzoesäuren aus der Titration dieser  
che unter bestimmt eingehaltenen Bedingungen. Da solche Methoden  
für jeden einzelnen Fall besonders ausgebildet werden müssen, sei hier  
uf sie verwiesen. Sie können, abgesehen von ihrem großen wissenschaft-  
Werte, wenn es sich darum handelt speziell ein Isomeres für technische  
e darstellen zu wollen, gewiss von besonderem Interesse sein. Anderer-  
kann man aber vielleicht zu einer noch höheren Ausbeute an dem  
hars gesuchten Isomeren kommen, wenn man statt die Arbeitsbedingungen  
is Ausgangsmaterial abzuändern, lieber so verfährt, daß man dieses  
in ein nahestehendes Derivat überführt, und von diesem ausgeht.  
Wie verschieden sich z. B. eine Säure und ihr Ester beim Nitrieren  
ltlich der Ausbeute an Isomeren verhalten können, dafür seien BRUNCKs<sup>3</sup>  
lungen angeführt, die sich auf Versuche zur Gewinnung des Indigos  
ynthetischem Wege beziehen. Bei der Nitrierung der Zimtsäure nach  
blichen Methoden, sagt er, wird nur der kleinere Teil der Zimtsäure in  
rthonitroverbindung verwandelt, während der grössere Teil in das Para-  
erivat übergeht, einen Körper, der für die seinerzeit auf diesem Wege  
hte Indigodarstellung nicht verwendbar war. Dieses ungünstige Resultat  
e geändert werden, und es gelang durch Anwendung von Zimtsäureester  
der freien Säure die Nitrierung so zu leiten, daß 70% der Säure in  
rthonitroverbindung übergeführt werden konnten.

zunächst lassen wir jetzt folgen:

Die abgekürzte Tabelle des spezifischen Gewichtes  
der Salpetersäure bei 16,5° nach URE.<sup>4</sup>

Spez. Gew.	Säure- hydrat	Spez. Gew.	Säure- hydrat	Spez. Gew.	Säure- hydrat
1,500	93,0	1,482	86,4	1,453	78,0
1,498	92,0	1,476	84,6	1,446	76,2
1,494	90,2	1,470	82,7	1,439	74,4
1,488	88,3	1,464	80,9	1,431	72,6

*Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas* 19. 79 und 20. 352. — <sup>3</sup> *Z. P.* 31. 79.  
*B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses S. LXXIV.

Die Verdünnung einer konzentrierten Säure mit Hilfe einer solchen Tabelle  
t man, da die Mengen der konzentrierten und verdünnten Säure umgekehrt

Spez. Gew.	Säure- hydrat	Spez. Gew.	Säure- hydrat	Spez. Gew.	Säure- hydrat
1,423	70,7	1,300	47,1	1,146	24,1
1,415	68,8	1,289	45,5	1,134	22,3
1,406	66,9	1,276	43,7	1,123	20,4
1,394	64,1	1,258	40,9	1,111	18,5
1,383	62,3	1,246	39,1	1,099	16,7
1,368	59,6	1,234	37,2	1,088	14,8
1,358	57,6	1,221	35,3	1,076	13,1
1,348	55,9	1,208	33,5	1,059	10,2
1,338	53,9	1,196	31,6	1,048	8,4
1,322	51,1	1,183	29,7	1,037	6,5
1,311	49,2	1,171	27,9	1,027	4,7
		1,159	26,0		

Manche Nitrierungen lassen sich nur durch ganz reines Salpeterhydrat erzielen. Das Hydrat erhält man wohl am leichtesten bei lang Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäure. Sein spezifisches Gewicht wird dann zu 1,533 bei 15° gefunden.

Zur Darstellung größerer Mengen sehr konzentrierter Salpetersäure fährt man wohl selbst im Laboratorium jetzt am besten so, daß man Anschluß an das Patent von VALENTINER<sup>1</sup> getrockneten Salpeter mit Schwefelsäure von 66° B. im Vakuum destilliert. Zur Erwärmung genügt ein Wasserbad. Die übergehende Salpetersäure hat das spez. Gew. 1,53 bei 15° und ist frei von Untersalpetersäure, salpetriger Säure, Chlor und Wasser. Sie scheidet an der Luft weißse Dämpfe aus.

GLOCK<sup>2</sup> will das Entstehen von Bisulfat bei der Salpetersäureregeneration ganz vermeiden. Er erreicht dieses dadurch, daß er Schwefelsäure allmählich auf wenigstens 120° erhitzten Salpeter fließen läßt, wobei sich Salpetersäure und neutrales Sulfat bilden.

Später<sup>3</sup> hat VALENTINER gefunden, daß auch Salpetersäuren bei hoher Konzentration, welche man ja in den Laboratorien vorrätig hat, durch einmalige Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten Raum in recht hochgradige Säuren übergehen.

Wird z. B. ein Gemisch von 800 kg Schwefelsäure mit 1200 kg ungesättigter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 der Destillation unterworfen, so wird

proportional ihrem Gehalte sind, folgender Art: Man dividiert den Prozentgehalt der konzentrierten Säure durch den Prozentgehalt der verlangten verdünnten Säure und erhält so einen Quotienten, der die Menge der verdünnten Säure anzeigt, die aus einem Teil konzentrierter entstehen wird. Man habe eine Säure von 1,476 spez. Gew. oder 84,6% an NO<sub>3</sub>H auf ein spez. Gew. 1,208 oder 33,5% zu bringen; so findet man  $\frac{84,6}{33,5} = 2,52$ . Folglich hat man zu 100 Teilen der konzentrierten Säure 252 Wasser zuzusetzen.

Soll dagegen ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus konzentrierter hergestellt werden, sind z. B. 500 g Säure vom spez. Gew. 1,208 aus einer Säure von 1,476 spez. Gew. darzustellen, so gilt das Verhältnis  $\frac{500 \cdot 33,5}{84,6} = 198$ , und man braucht 198 g der konzentrierten Säure mit 302 ccm Wasser zu mischen.

<sup>1</sup> D. R.-P. 63207. — <sup>2</sup> D. R.-P. 110254. — <sup>3</sup> D. R.-P. 88321.

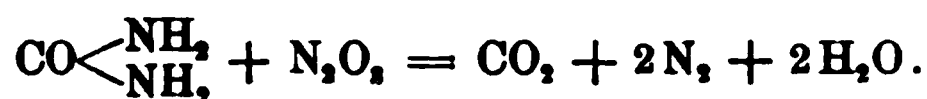
tur 100° nicht zu übersteigen braucht, fast alles Wasser nebst Verunreinigungen von der Schwefelsäure zurückgehalten, während Säure von 94—96% Monohydrat übergeht.

anderes Verfahren<sup>1</sup> zur Darstellung hochprozentiger Salpetersäure mit wässriger Schwefelsäure von nur 60° B. herstellen. Dazu soll man werden, daß, nachdem einmal Salpetersäure abdestilliert ist, zum übrigen Natriumbisulfat die verdünnte Schwefelsäure gesetzt wird, wonach, unter Ausschaltung der Kondensationsvorrichtung, deren Wasser abfließt, und nun zum heißen Polysulfat wieder Salpeter giebt, so daß das Bisulfat entsteht u. s. f.

Die wirklich völlig wasserfreie, nach der Formel  $\text{HNO}_3$  zusammengesetzte Salpetersäure kann aber nach L. MEYER<sup>2</sup> nur so gewonnen werden, indem die stärkste durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbare Säure mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und der Überschuss an diesem titrimetrisch bestimmt wird, worauf noch so viel einer etwas wasserhaltigen Säure zugefügt wird, als zufolge der Analyse notwendig ist.

Das Anhydrid wird nach MEYER durch Destillation einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid, die sich ohne merkliche Erhitzung miteinander mischen, gewonnen.<sup>3</sup> Es dient seinerseits jetzt zum Nachweis aliphatischer Amide, wie wir sehen werden.

Um man Salpetersäure von salpetriger Säure befreien, welche oft die Analyse verschlechtert, und ganz besonders schädlich ist, wenn es sich um die Analyse von Amidon in Gegenwart von viel Schwefelsäure handelt, weil diese zur Bildung von Diazokörpern Veranlassung giebt, so erhitzt man die Säure (vom spez. Gew. 1,40) mit ca. 6 g Harnstoff auf jeden Liter bis zum Sieden und treibt einige Sekunden einen starken Luftstrom oder Wasserdampfstrom durch die Flüssigkeit,



Das Verhalten des Harnstoffes gegenüber der salpetrigen Säure hat sich<sup>4</sup> aufgeklärt. Man kann auch so verfahren, daß man ein wenig Harnstoff vornehin zum Nitrierungsgemisch setzt. Dadurch wird dann eben die zerstörende Wirkung der salpetrigen Säure eliminirt.

Es ist schwer in die zahlreichen Methoden, welche zum Nitrieren dienen, einen Überblick zu bringen. Nach reiflicher Überlegung erwies es sich als für die Bearbeitung des Buches am geeignetsten so zu verfahren, daß zuerst die Eigenschaften aller ringförmigen Körper, abgesehen von den Amidokörpern, besprochen werden, dann die Amidokörper als Klasse für sich folgen, dann die aliphatischen Körper schließen, auf die noch einige allgemeine Bemerkungen folgen sollen. Es ist aber nicht zu vermeiden auch in den so verschiedenen Unterabteilungen manchmal kurz auf Amidokörper außerhalb des gewidmeten Abschnitts zu rekurreren.

<sup>1</sup> R.-P. 106962. — <sup>2</sup> B. 22. 23

<sup>3</sup> pr. Ch. 2. 6. 342.

<sup>4</sup> m. Ch. Ph. 3. 6. 37.



## Nitrieren aromatischer Körper aufser Amidokörpern.

### a) mit Salpetersäure.

Die Salpetersäure kommt zumeist im konzentrierten, selten im verdünnten Zustande oder als reines Salpetersäurehydrat, sowie als Anhydrid in Anwendung. Diese beiden letzteren Arten dienen bisher nur zum Nitrieren acylierten Verbindungen. Wir finden sie deshalb in der diesen gewidmeten Unterabteilung.

Man nitriert mit der konzentrierten Säure in grossen Zügen so, als wenn man zu nitrierenden Körper, falls er flüssig ist, als solchen, falls er in Pulverform oder in wenig Wasser oder Alkohol bzw. Äther oder in gelöst, mit der starken oder rauchenden Salpetersäure übergiesst. Wenn er sich der Einwirkung schwer zugänglich, trägt man ihn auch selbst in die Salpetersäure ein, die, wenn nötig, erwärmt wird.

In dieser Art können fast alle aromatischen Körper mit der bewährten Ausnahme der Amine und sonstiger leichter oxydierbarer als barer Verbindungen behandelt werden.

Um auch gleich im Zusammenhange die Abscheidung der Nitroverbindungen aus den stark sauren Lösungen, in denen sie erhalten werden, zu veranschaulichen, folgendes mitgeteilt.

Manche Nitrokörper scheiden sich direkt aus der Mischung aus. Die meisten müssen aber durch Eingiessen der sauren Lösung in Wasser gewonnen werden, in welchem sie unlöslich zu sein pflegen. Treten in beiden Fälle nicht ein, so werden sich die Nitroverbindungen aus der wässerigen Lösung mit Äther ausschütteln lassen. Zur Vermeidung dieser Arbeit, oder falls das Ausschütteln nicht angänglich ist, kann man die Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade abdampfen, indem man von Zeit zu Zeit Alkohol zusetzt, um Konzentrierung der Säure zu vermeiden. Aus der Säure kann man die Säure mit Natriumkarbonat neutralisieren, bevor man zum Abdampfen schreitet, und den getrockneten Rückstand mit Alkohol, Äther oder Benzol extrahieren.

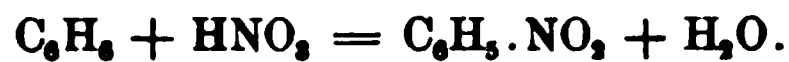
SUIDA und PLOHN<sup>1</sup> hatten Äthylphenol durch Eingiessen in rauchende Salpetersäure nitriert und verdünnten darauf mit Wasser. Der grösste Teil des Nitroäthylphenols fiel aus; den im Wasser gelösten Rest wuschen sie so, daß sie die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniumcarbonat in Bleizuckerlösung fällten. Der erhaltene Niederschlag von Nitroäthylphenol war sehr explosiv und wurde deshalb in feuchtem Zustande durch Ersatz wieder zerlegt.

Wenn man auch die Nitrokörper durch das Verhalten aromatischer Verbindungen gegenüber der Salpetersäure kennen gelernt hat, so hat doch inzwischen die Verhältnisse völlig geändert. Die Salpetersäurezusatz wird zum Nitrieren heute fast nur noch im Laboratorium angewendet, aber die grosse Erfahrung der Techniker hat dahin geführt, daß in

<sup>1</sup> M. Ch. 1. 18.

Die Verwendung von Salpetersäure allein für diesen Zweck eigentlich nicht taugt.

Gründe dieses Wandels sind wohl sicher hauptsächlich folgende:  
 1. Bei der Nitrierung ist doch Wasserbildung verbunden.



Nitrierung verlangt somit, daß sich aus dem Molekül Salpetersäure ein Hydroxyl ablöst. Nun ist aber das ganze Salpetersäuremolekül  $\text{NO}_2\text{—OH}$ , dem Sonnenlicht nicht widersteht, ein sehr wenig gefestigtes im Vergleich mit dem der für die Sulfierung gebrauchten Schwefelsäure.

Der hier nach dem Verlust des Hydroxyls übrig bleibende Rest zerfällt mit Leichtigkeit weiter, da die Trägheit des Stickstoff-Atomen Sauerstoffatomen leicht macht, sich von ihm zu trennen, und schädliche oxydierende Nebenwirkungen neben der eigentlichen Nitrie-

Anregung einer glatteren Wasserbildung bei dem Prozeß muß sehr erwünscht sein. Sie wird zumeist durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erreicht, die das entstehende Wasser sofort an sich bindet. Wir werden noch sehr ausführliches über das Arbeiten mit dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure hören.

Es will es mir scheinen, daß für Laboratoriumszwecke, wo Preisrückfälle zu befürchten sind, die Schwefelsäure gewiß oft durch andere weniger heroische Mittel ersetzt werden kann. Eine Bestätigung meiner Ansicht scheint mir darin zu liegen, daß oft statt der konzentrierten Schwefelsäure, wenn auch verdünnte Schwefelsäure, so doch ein Zusatz von dieser zur konzentrierten empfohlen wird. Damit ist dann, die sozusagen mehr mechanische Bindungskraft der konzentrierten Schwefelsäure für das Wasser durch chemische Reaktion der Verbindung dieses Wassers mit dem Schwefeltrioxid ersetzt. In den vielen Fällen im Laboratorium, die für die Nitrierung durch ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure oder gar durch reine Schwefelsäure nicht geeignet sind, wird man deshalb statt der Salpetersäure zu anderen chemisch das Wasser bindenden Mitteln mit Erfolg greifen. Ich denke dabei z. B. an den Zusatz von Essigsäureanhydrid zur Salpetersäure, aber es sind ja noch viele viele ähnlich wirkende Agentien für diesen Zweck denkbar.

Für Nitrierungen nur konzentrierte Salpetersäure Verwendung finden. Wenn wir von einzelnen Ausnahmen absehen, zeigt schon eine der bekannt gewordenen Nitrierungen, in welchen sogleich die Stärke bindenden Salpetersäure festgestellt wird. Sie ist von CAHOURS<sup>1</sup> beobachtet und er sagt über die Einwirkung der Salpetersäure auf Anethol  $\text{—CH—C}_6\text{H}_4\text{O.CH}_3$  folgendes. Wendet man eine Säure von 36° an, so tritt eine sehr lebhafte Zersetzung ein. Erwärmt man sie etwas, so entwickeln sich reichlich rote Dämpfe, und man erhält eine gelbe harzartige Materie. Nimmt man eine Säure von 34° an, so tritt eine sehr lebhafte Zersetzung ein. Erwärmt man sie etwas, so entwickeln sich reichlich rote Dämpfe, und man erhält eine gelbe harzartige Materie. Nimmt man eine Säure von 34° an, so tritt eine sehr lebhafte Zersetzung ein. Erwärmt man sie etwas, so entwickeln sich reichlich rote Dämpfe, und man erhält eine gelbe harzartige Materie.

bis  $36^{\circ}$ , so ist die Einwirkung ebenfalls noch lebhaft. Das Anis wandelt sich bald in eine öartige rötliche Materie, die viel schlechter in Wasser ist. Wendet man endlich eine Säure von  $23-24^{\circ}$  an, so ist die Einwirkung viel weniger lebhaft als in den vorangegangenen Fällen; stehen alsdann die gelbe harzartige Materie, die schon erwähnt wurde, und eine stickstofffreie Säure. Diese letztere ist also die Anissäure  $C_6H_5COOH$ , die durch Oxydation infolge der verdünnten Salpetersäure entsteht, während ihm die starke Salpetersäure Nitroanissäure  $C_6H_5\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ | OCH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$  hatte.

Somit fand er bereits, daß konzentrierte Salpetersäure hauptsächlich nitriert, verdünnte zugleich oxydiert.

MITSCHERLICH, der Entdecker des Nitrobenzols, war zu ihm durch sein Handeln von Benzol mit konzentrierter Salpetersäure gekommen. Aber in diesem einfachsten Falle bewährt sich diese Methode nicht, sondern stellt man Nitrobenzol durch Einlaufenlassen von Benzol in ein Gemisch aus 100 Teilen Salpetersäure und 115 Teilen Schwefelsäure dar.

Verfolgen wir nun die Art und Weise, wie man mit konzentrierter Salpetersäure allmählich zu arbeiten gelernt hat. Am meisten Interesse erregt wohl die in neuerer Zeit angegebene Methode, um mit ihr aus Aldehyden Nitroaldehyde zu erhalten. Diese Reaktion ist aber durchaus nicht auf diesem Wege ausführbar. Wir werden sie auch in Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt sehen, und uns überzeugen, daß auch diese nur eine etwas heikle Nitrierung, da doch eine Oxydation durch die Salpetersäure liegt, leicht durchführbar wird, wenn man das zu Hilfe nimmt, was wir schon vielfach im Buche hingewiesen haben, und auch hier vor der Hand die störend bewegliche Gruppe also die Aldehydgruppe festlegt in dem Sinne, daß man z. B. statt Benzaldehyd  $C_6H_5-C\begin{matrix} \diagup H \\ | O \end{matrix}$  Benzylidenanilin  $C_6H_5-C\begin{matrix} \diagup H \\ | CH_2 \end{matrix}$  nitriert und aus dem Nitroprodukt hernach den Nitroaldehyd durch Regenerierung regeneriert.

Nach JACOBSEN<sup>1</sup> erhält man durch einfaches Auflösen von 1 Teil in 8—10 Teilen kalter rauchender Salpetersäure, Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren des Niederschlags aus Alkohol ein Nitroxylol vom Schmelzpunkt  $29^{\circ}$ . Man sieht, wie leicht man zu Nitrokörpern kommen kann, namentlich wenn die Ausbeute nicht berücksichtigt wird.

TAEGER<sup>2</sup> nitrierte noch den Salicylaldehyd, also Orthooxybenzaldehyd, entweder durch vorsichtiges Eintragen in rauchende Salpetersäure mit Kühlung, kühlte also noch nicht unter  $0^{\circ}$  ab, oder durch Kochen in verdünnter Säure. In beiden Fällen entstand nebenbei auch Nitrosalicylaldehyd, durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdämpfen oder mit Natriumbisulfit konnte dieselbe entfernt werden. Es lagen zwei Nitrosalicylaldehyde vor, welche durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit ihrer Basen oder ihr eigenartiges Verhalten gegen Natriumbisulfit getrennt wurden, der höher schmelzende (125 $^{\circ}$ ) Aldehyd bildete mit Bariumchlorid 6 oder

<sup>1</sup> Z. 17. 186. — <sup>2</sup> Z. 21. 216.

ser enthaltende gelbe Flitter, welche sich aus der zweiten Krystallisation, während zuerst orangefarbige Krystalle mit 2 Molekülen Bariumsalz eines bei  $107^{\circ}$  schmelzenden Aldehyds ausgeschieden. Die Natriumsulfitverbindung des Aldehyds vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  diejenige mit dem vom Schmelzpunkt  $107^{\circ}$  krystallisierte nicht. Hier diese Trennungsmethode anführen, so geschieht es, weil wir im Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen“ sehen werden, wie entsprechende Methode später technische Verwertung zur Trennung gefunden hat. Sie ist vielleicht einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig. Zur Feststellung ihrer Konstitution wurden die beiden Aldehyde höher schmelzende in neutraler, der andere in alkalischer wässriger mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der erstere ergab eine Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt  $227-228^{\circ}$  ( $\text{COOH}:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:2:5$ ), der letztere vom Schmelzpunkt  $126^{\circ}$  ( $\text{COOH}:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:2:3$ ). Nach RIECHE<sup>1</sup> hat noch angegeben, daß das Nitrieren des m-Methoxyaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHO}$  (1) eine heikle Operation sei. FRIEDLÄNDER und BER<sup>2</sup> kamen aber leicht zum Nitroaldehyd, als sie 25 g des Aldehyds mal in stark unter  $0^{\circ}$  abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,46 n und dann die Lösung bei  $+10^{\circ}$  eine Stunde sich selbst überließen. Die entstehenden isomeren Nitroaldehyde lassen sich durch Benzol

Wie ERDMANN<sup>3</sup> fand, macht die Überführung des  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure in einen Nitrokörper, im Gegensatz zum  $\beta$ -Körper, Schwierigkeiten. Nitroprodukt fällt leicht schmierig aus, aber in folgender Art erzielt man einen glatten Verlauf der Reaktion. In einen 2 Liter fassenden Steintopf, von einer Kältemischung umgeben ist, und in den ein Rührer taucht, geben 600 ccm rote rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,475 geben und bis auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt. Unter fortwährendem Rühren werden 200 g fein zerriebenes  $\alpha$ -Naphthalinsulfochlorid in kleinen Portionen im Räume von 30—40 Minuten eingetragen. Dabei darf die Temperatur bis  $+3^{\circ}$  steigen. Man rührt weiter, bis nach ungefähr einer Stunde sich Nitrierungsprodukt krystallinisch abzuscheiden beginnt. Dann gießt man dünnem Strahle auf Eis, wodurch sich der Nitrokörper flockig abscheidet. Nach dem Auswaschen verreibt man ihn in einer Schale mit Sodalösung, trocknet das wieder ausgewaschene Produkt im Vakuum. Das Gewicht des trockenen Produkts ist etwas höher, als es sich für das Mononitroprodukt berechnet, es scheint immer etwas Dinitroprodukt zu enthalten. Da es beim Erhitzen etwas salpetrige Säure abgibt, bewahrt man es zweckmäßig über Kalk auf.

MARTIUS<sup>4</sup> hatte angegeben, daß Binitronaphtol von kalter Salpetersäure leicht in Zersetzung gelöst werde, beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure zerfalle, und es gelang ihm zur Zeit nicht, den Körper in eine Trinitroverbindung in die Naphtopikrinsäure zu überführen. ECKSTRAND<sup>5</sup> kam aber zu dieser Verbindung, als er Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus

<sup>1</sup> B. 22. 2348. — <sup>2</sup> B. 28. 1385. — <sup>3</sup> Ann. 275. 235. — <sup>4</sup> Z. Ch. 1868. 82.

<sup>5</sup> B. 11. 162.

gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure übergoss und das Gefäß im Wasserbade unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang auf 40—50°, doch nicht höher erwärmte. Ohne daß eine Lösung eingetreten wäre, wurde schließlich in viel Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag bestand aus Trinitronaphtol nebst noch etwas verändertem Ausgangsmaterial, die durch Krystallisation getrennt wurden. Man beute etwa 20% der theoretischen.

Wie manchmal ganz besondere Kunstgriffe für Nitrierungszwecke sind, ersehen wir aus dem Verfahren von SCHMIDT<sup>1</sup> zur Nitrierung Phenanthren. Nachdem er selbst bei einer Abkühlung auf -10° Arbeiten mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. fast nur nichtkrystallin Harze erhalten hatte, und die Anwendung von Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls sehr schlechte Ausbeuten ergab, mischte er 1 Teil Phenanthren mit 3½ Teilen groben, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Sandes, und übergoss das Gemisch darauf mit 8 Teilen Salpetersäure von 1,35 spez. Gew., worauf es gut verrieben wurde. Der Zusatz von Sand ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanthrens mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung Kohlenwasserstoff zu einer zähen klebrigen Masse zerfließt, die von der Säure schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde bei einer Temperatur etwa +10° 3—4 Tage sich selbst überlassen, dann ausgewaschen und der Rückstand aus 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Etwa 49% des angewandten Phenanthrens waren auf diesem Wege in einen Mononitrophenanthren übergeführt.

Auch abgesehen von den Amidokörpern, denen wir ja einen besonderen Abschnitt widmen wollen, lassen sich manche Körperklassen bzw. Körper mit sehr empfindlichen Gruppen trotz aller Vorsicht nicht direkt nitrieren. Zu ihnen gehören z. B. das p-Bioxybenzol (Hydrochinon) und die Triäthylbenzoesäure  $C_6H_2(OH)_3COOH$  (3. 4. 5. 1.) (Gallussäure).

NIETZKI<sup>2</sup> führte das Hydrochinon deshalb vorher ins Diacetylhydrochinon über, das in die 5—6fache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 eingetragen wurde. Dabei ward derart gekühlt, daß die Temperatur +10° nicht überstieg. Nachdem das Ganze dann noch einige Stunden in einer Kältemischung gestanden hatte, wurde mit Eiswasser das Dinitrodiacetylhydrochinon ausgefällt. Die Acetylgruppen werden schon durch kalte Kalilauge abgespalten. Während Gallussäure an sich durch Salpetersäure zu Oxalaldehyd oxydiert wird, wird ihr Triäthyläther ziemlich glatt nitriert und liefert, wie nach SCHIFFER<sup>3</sup> — allerdings unter Abspaltung von  $CO_2$  — den Mononitropyrogalloltriäthyläther  $C_6H_2 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ (O.C_2H_5)_3 \end{smallmatrix}$ .

Bei empfindlichen Körpern wird man natürlich immer gut thun, die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Dieses Schutzmittel gegen Nebenreaktionen ist für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen ganz besonders in Betracht zu ziehen.

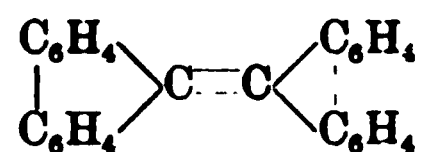
CIAMICIAN und SILBER<sup>4</sup> verfahren deshalb so, daß sie ein kleines Quantum von ps-Acetylpyrrol, welches bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1</sup> B. 12. 1154. — <sup>2</sup> Ann. 215. 142. — <sup>3</sup> B. 25. 722. — <sup>4</sup> B. 18. 413.

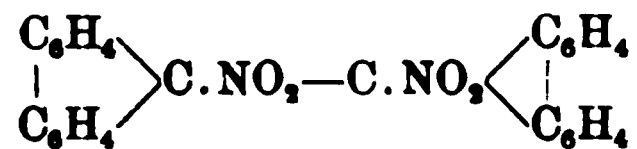
völlig zerstört wird, in Mengen von 4—5 g in Kölbchen, die Salpetersäure enthielten, welche durch eine Kältemischung aufgeföhlt waren, eintrugen und die erhaltene Lösung alsdann in Eiswasser. Allerdings bilden sich trotz dieser Vorsichtsmafsregeln gleichwertige Nitroverbindungen, wie sie später gefunden haben.

anderer Art milderten MEYER und STADLER<sup>1</sup> die Einwirkung der Salpetersäure, indem sie ihr immer nur Spuren des Objekts zum Angriff zuliefen nämlich so zum Mono- und Dinitrothiophen, dafs sie das Thiophen mittels eines Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure leiteten.

Interessant ist die Addition von Salpetersäure an ungesättigte Verbindungen. Als GRÄBE und STINDT<sup>2</sup> Dibiphenyläthen



mit verdünnter Salpetersäure behandelten, wirkte sie in der Kälte nicht ein. Man kohlte den Kohlenwasserstoff  $\frac{1}{4}$  Stunde mit Eisessig und etwas Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln aus. Diese Krystalle mit alkoholischer Kalilauge, so wird der Kohlenwasserstoff regeneriert, der dann wieder vollkommen stickstofffrei ist. Auch diese stimmen mit der Bildung des Additionsprodukts



Man kann nun zu Nitrierungen durch mit Wasser verdünnte Salpetersäure. An diese soll sich die Verdünnung durch Eisessig und ähnliches

schließen, in denen mit Wasser verdünnte Salpetersäure bereits nitrierend wirkt. Wir im grofsen ganzen als Ausnahmen betrachten müssen.

MEYER<sup>3</sup> hatte schon im Jahre 1859 gefunden, dafs man reichlich Nitrophenol erhält, wenn man 2 Teile Phenol in 100 Teilen heifsen Wassers auflöst und 3 Teile rauchende Salpetersäure zusetzt.

CHULZE<sup>4</sup> gehört auch das  $\beta$ -Methylnaphtalin zu den Körpern, die durch schwächere Salpetersäure leicht nitriert werden. Das Nitrophenol erhielt er, als er  $\beta$ -Methylnaphtalin mit der berechneten Menge Salpetersäure übergofs und durchschüttelte. Das Gemisch kochte selbst. Nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, fügt man der angewandten Salpetersäuremenge gleiches Quantum konzentriertere Salpetersäure zu, und erhitzt bis fast zum Sieden. Beim Abkühlen

fallen Krystalle von  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Methylnaphtalin aus, die beim Lösen etwas Dinitroprodukt zurücklassen.



Diese Beobachtungen waren aber vereinzelt geblieben. Genaue Untersuchungen in der Hinsicht haben dann NORTON und ALLEN<sup>1</sup> angestellt. Sie haben die Einwirkung einer Salpetersäure von 1,029 spez. Gew. (spez. in dieser Hinsicht geprüft und 1 g Methylacetanilid in 100 ccm verdünnt gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach zweistündiger Einwirkung schied sich beim Erkalten Dinitromethylanilin aus; selbst mit einer starken Salpetersäure erhielten sie noch diese Verbindung, aber wenig Äthylacetanilid verhielt sich ebenso. Phenylacetanilid (Acetdiphenylamin) geht in Trinitrodiphenylamin über. Das Kochen von Phenylbenzamid muß tagelang fortgesetzt werden; neben dem erhaltenen Trinitrodiphenylamin aber viel Ausgangsmaterial unverändert. Es ist nach ihnen wahr, daß die Einführung der Nitrogruppen um so leichter von statten geht, je leichter sich der Säurerest aus den Aniliden entfernen läßt.

LELLMANN und DONNER<sup>2</sup> fanden bei der Prüfung des Verhaltens von Phenacyltoluidins gegen Salpetersäure, daß die 22 prozentige wässrige Lösung bereits im stande ist, die Base in eine Mononitroverbindung  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  umzuwandeln, während eine 65 prozentige Säure Dinitroverbindung führt.

Bietet die Nitrierung durch mit Wasser verdünnte Salpetersäure gar keinen nur geringes Interesse, so liegen die Verhältnisse bei der Verwendung von Eisessig ganz anders. Sie erinnern schon an die Nitrierungen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, und Eisessig mag ja auch schwach oxydierend wirken, während dem Verfasser also Essigsäureanhydrid und andere Körper manchenmal noch angebrachter erscheinen wollen. Die Lösung des Eisessigs ermöglicht dabei die Salpetersäure auf gelöstes Material sehr gleichartig einwirken zu lassen. Man kann bei ihr öfters mit sehr geringen Mengen Salpetersäure auskommen, während alle im vorangehenden beschriebenen Verfahren einen sehr großen Überschuss an Salpetersäure erfordern. z. B. löste 10 g Paraacettoluid in 45 g Eisessig und versetzte die Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure (37 g von 1,47 spez. Gew.). Es schien ihm die Bildung von Dinitroprodukten an und für sich ausgeschlossen, da nie Salpetersäure im Überschuss vorhanden, und auch ihre Einwirkung durch die Gegenwart des Eisessigs gemindert ist.

Der m-Nitro-p-oxybenzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$  (1. 3. 4.) wurde von MAZZARA<sup>3</sup> durch Erwärmen von p-Oxybenzaldehyd mit verdünnter Salpetersäure, von HERZFELD<sup>4</sup> durch Nitrierung einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Sehr glatt und einfach gestaltet sich die Darstellung dieses Körpers, wenn man nach BRÜHL<sup>5</sup> 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in 100 g Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) giebt und schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei. Den in der Lösung gelösten Nitroaldehyd gewinnt man durch Fällung mit Wasser.

Das Dinitrokarbazol hat lange für schwer darstellbar gegolten.

<sup>1</sup> B. 18. 1995. — <sup>2</sup> B. 23. 169. — <sup>3</sup> B. 13. 1088. — <sup>4</sup> J. B. 1877. (1878).

<sup>5</sup> B. 10. 1269. — <sup>6</sup> B. 28. 2413.



e aber gefunden, daß man es leicht erhält, wenn man eine

von 1 Teil Karbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rangle \text{NH}$  mit 5 Teilen Eisessig auf 80°

langsam und unter Umrühren 1,3 Teil Salpetersäure vom spez. einträgt, und hierauf noch eine halbe Stunde auf 100° erhitzt.

alten krystallisiert dann das Dinitrokarbazol<sup>2</sup>  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NO}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NO}_2 \end{array} \rangle \text{NH}$  aus.

ADEL und KOLB<sup>3</sup> mischten 140 g m-Kresol mit 140 g Eisessig, kühlten 5° ab und ließen langsam eine auf -15° abgekühlte Mischung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) mit 400 g Eisessig einfließen. Während  $\frac{1}{2}$  Stunden, die dieses dauerte, stieg die Temperatur nicht über -1°. Dann wurde die rotbraune Masse auf 1 kg Eis gegossen und noch mit 50 g Wasser vermischt. 12 Stunden später wurden die Krystalle auf dem Filter gesammelt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Ätherstand wurden die Krystalle mit Wasserdampf destilliert, und so wurden 12 g flüchtiges und 47+18 g nichtflüchtiges Nitro-m-Kresol erhalten.

Die Nitrierung in einer ätherischen Lösung hat BENEDIKT<sup>4</sup> ausgeführt. Er löste 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Äther und versetzte die Lösung mit 10 ccm rauchender Salpetersäure. Nach 24 stündigem Stehen enthielt der Äther Mononitrobrenzkatechin. Eugenol wurde in derselben Weise behandelt und liefert nahezu quantitativ Nitroeugenol. Die Verarbeitung der Lösung geht so statt: Aus der rotbraunen Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden die Nitro-masse der nicht in Reaktion getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz von alkoholischem Kali ausgefällt, dann wurde das Flüssige mit Kaliumnitrat abgesogen und neuerdings so lange mit alkoholischer Kalilösung versetzt, als noch ein roter Niederschlag von Nitroeugenolkalium entstand, welcher in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde.

#### b) mit Nitriersäure.

Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Nitriersäure haben HOFMANN und MUSPRATT<sup>5</sup> zuerst zum Nitrieren benutzt. Sie geben an, daß die Umwandlung des Nitrobenzols in Dinitrobenzol selbst beim Kochen mit stärkster rauchender Salpetersäure nur äußerst langsam erfolge, aber augenblicklich eintritt, wenn man Benzol oder Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung aus gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure gießt, solange sich die Flüssigkeiten miteinander mischen. Dann erhitzt man einige Minuten zum Sieden, worauf die ganze beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von Dinitrobenzol erstarrt.

In der Technik ist sie nach FRIEDLÄNDER<sup>6</sup> überall an Stelle der früher angewandten kostspieligen und unbequem zu verarbeitenden rauchenden Salpetersäure getreten, und gestattet infolge der wasserentziehenden Wirkung

<sup>1</sup> D. R.-P. 46438. — <sup>2</sup> B. 25. 132. — <sup>3</sup> Ann. 259. 210. — <sup>4</sup> M. Ch. 3. 386.

<sup>5</sup> Ann. 57. 214. (1846). — <sup>6</sup> Fortschritte der Teerfarbenvabrikation, 1. 3.

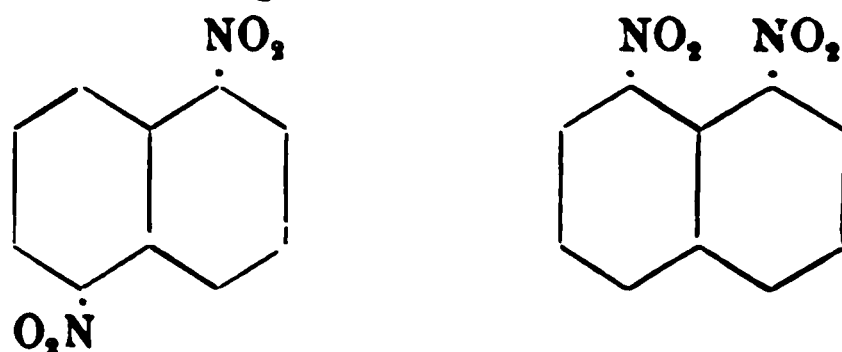
der Schwefelsäure ein Arbeiten mit nahezu der theoretischen Menge Säure bei völliger Ausnutzung derselben.

Man arbeitet mit dem Gemisch, wie mit der Salpetersäure selbst. Toluol, Xylol werden mit ihm in der Kälte nitriert, Naphtalin bei 4 Dinitrobenzol u. s. w. erhält man durch Einwirkung von Nitriersäure Wärme auf die entsprechende Mononitroverbindung.

Nach ARMSTRONG und ROSSITER<sup>1</sup> wirkt die Schwefelsäure nicht in dem Sinne, daß sie die Konzentration der Salpetersäure auf ihr erhält, sondern sie giebt aus von ihnen geltend gemachten theoretischen Gründen der Umsetzung eine bestimmte Richtung.

Bevor wir jetzt zu Verfahren übergehen, welche sich nur auf die Nitrierung beziehen, wollen wir einige Arbeiten kennen lernen, die uns die abweichenden Resultate zeigen, welche die einzelnen Nitrierungsmethoden bei ihrer Anwendung für dasselbe Ausgangsmaterial ergeben. Beginnen wir mit der Arbeit GASSMANN'S,<sup>2</sup> welche sich auf einen Kohlenwasserstoff bezieht.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin ergibt hauptsächlich  $\alpha$ -Nitronaphtalin vom Schmelzpunkt 61°. Steigert man die Energie der Reaktion, und zwar entweder durch weitere Nitrierung des  $\alpha$ -Nitronaphtalins mit Salpetersäure oder durch direktes Weiterverarbeiten mit Salpetersäure, so entsteht der Hauptsache nach Dinitronaphtalin in zwei Isomeren, das 1,5- und das 1,8-Dinitronaphtalin:



Ersteres ist das sogenannte  $\alpha$ -Dinitronaphtalin, letzteres die  $\beta$ -Verbindung. Die beiden Verbindungen lassen sich durch die Eigenschaft der  $\alpha$ -Verbindung, in Aceton im Gegensatz zum 1,8-Dinitronaphtalin schwer löslich zu sein, trennen. BEILSTEIN<sup>3</sup> hat eine Methode mit gewöhnlicher Schwefelsäure angegeben, um die beiden Isomeren zu erhalten. Bei diesem Verfahren erhält man, weil die Nitrierung zu schwach ist, aber der Hauptbestandteil nach die  $\alpha$ -Verbindung neben Mononitronaphtalin, welches man mit Salpetersäure auszieht und das sich als Rohprodukt durch seine Kristallform und einen niederen Schmelzpunkt kennzeichnet, sowie eine geringe Menge  $\beta$ -Dinitronaphtalin.

In der Technik scheint es darauf anzukommen, ein an 1,5-Verbindung reicheres Material zu gewinnen. Da aber das 1,8-Derivat der am leichtesten zugängliche Perinaphtalinkörper ist, welcher jedoch wegen der geringen Menge, die nach älteren Angaben erzielt werden, als schwer erhaltbar betrachtet werden mußte, hat GASSMANN Versuche angestellt, um gerade die 1,5-Verbindung in besseren Mengenverhältnissen zu gewinnen.

Die Möglichkeit des Ersatzes der Nitrogruppe durch die Amidgruppe und deren Diazotierung und Weiterverarbeitung gestattet ja von ihnen zahlreiche Periderivaten zu kommen.

<sup>1</sup> B. 24. R. 721. — <sup>2</sup> B. 29. 1243. — <sup>3</sup> Ann. 202. 219.

Verbesserung der Ausbeute gelingt auch, wenn man die Konzentration zum Nitrieren verwendeten Säuren erhöht.

Man trägt z. B. allmählich 128 g Naphtalin in 110 g Salpetersäure von 61,7% ein, um die Vermeidung allzu starker Wärmeentwicklung durch Wasserabzug zu erreichen; das in Schuppen in der Flüssigkeit als Suspension befindliche Naphtalin wird in einem gewissen Momente flüssig, und färbt sich gelb, eine Mononitroverbindung entsteht. Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen und giebt dazu langsam die kalte Mischung von 100 g röhnl. Schwefelsäure von 93% Monohydrat, 100 g rauchender Salpetersäure von 60% Anhydrid, welches vor dem Hineingeben der 150 g Salpetersäure von 61,7%  $\text{HNO}_3$  bereitet und kaltgestellt worden war. Von diesem Gemisch giebt man eine einmalige Portion zu, wobei Erwärmung eintritt. Der so erhaltenen intensiven Reaktion giebt man zunächst freien Lauf, läßt dann abkühlen und giebt den Rest allmählich zu. Bei dieser Methode, welche zweckmässig unter Feuchtigkeitsabschluß vorgenommen wird, wie bei den folgenden Beispielen, nur der Anfang der Reaktion, der weitere Verlauf geht relativ ruhig vor sich. Man erwärmt nun das Gemisch auf dem Wasserbade und gießt jetzt die noch warme Flüssigkeit, in der sich geballte Dinitronaphtalin in fester Form enthält, es ist dies der Moment, welcher die Reaktion kennzeichnet, in 5 Liter Wasser, filtriert und mit ebenso viel Wasser nach. Das Rohprodukt wird auf dem Wasserbad getrocknet; es enthält, ebenso wie das nach den folgenden Methoden erhaltene Dinitronaphtalin, kein Mononitroprodukt, was durch Ausziehen mit Kohlenstoff erwiesen werden kann. Man erreicht dieses hauptsächlich dadurch, daß man während der Reaktion gut durchschüttelt, um alles ölige Naphtalin mit dem Säuregemisch in intemem Kontakt zu halten, ein Verfahren, das ja so oft von den besten Erfolgen begleitet ist.

Trennung der gebildeten Binitroderivate erreicht man, indem man das Rohprodukt mit Aceton so lange auszieht, bis der Rückstand bei 4° schmilzt; derselbe, die  $\alpha$ -Verbindung, kann dann beispielsweise durch Umkrystallisieren umkrystallisiert werden und schmilzt bei 214°. Die  $\beta$ -Verbindung wird durch Lösung und ist nach einmaliger Rekristallisation rein. Zweckmässig ist man hierbei einen SOXHLETSchen Extraktionsapparat und pulverisiertes Rohdinitronaphtalin.

Ausbeute betrug:

an Rohprodukt	206 g	Theorie	218 g	also	94,5 %.
1,5 oder $\alpha$ -Dinitronaphtalin	79 g	also	36,2 %	der Theorie	
1,8 „ $\beta$ -Dinitronaphtalin	115 g	„	52,7 %	„	„
	194 g		88,9 %		

Es sind also 5,6% Verluste in der Krystallisation zu suchen; dieselben betreffen den grossen Teil der 1,8-Verbindung zu.

128 g Naphtalin wurden mit 110 g 61,7% Salpetersäure versetzt. Sobald die Mononitroverbindung sich gebildet hat, setzt man langsam unter Kühlung und Vermeidung von Ansteigen der Temperatur noch aus 300 g 92% Schwefelsäure von 66° Bé. und 100 g Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure nebst 150 g Salpetersäure von 61,7%  $\text{HNO}_3$  zu.

Nachdem alles eingetragen worden ist, läßt man  $1\frac{1}{2}$  Tage unter schütteln in Berührung, wobei sich schon das Mononitroderivat in  $\alpha$ -Dinitronaphtalin verwandelt. Man führt die Reaktion zu Ende, indem während 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Rohprodukt	214 g	Theorie 218 g	98,1 %	Ausbeute
$\alpha$ -Dinitronaphtalin	58 g		27 %	"
$\beta$ -Dinitronaphtalin	146 g		67 %	"
			94 %	Ausbeute

Zu bemerken ist, daß in diesem Falle das Rohprodukt bedeutend ist, als das nach irgend einer anderen Methode erhaltene. Saure Verbindungen wie Phtalsäure, waren bei dieser Arbeitsweise nicht nachzuweisen, ein Verlust, bestehend in schmierigen gelben Produkten, war unbedeutend. Ergebnisse dieser Arbeitsmethode sind etwas schwankender Natur, da in einem anderen Falle aus 213 g Rohprodukt 31 %  $\alpha$ -Verbindung erhalten konnte.

3. Man nitriert bei gewöhnlicher Temperatur 128 g Naphtalin mit Salpetersäure von 61,7 %  $\text{HNO}_3$ . Das Ende der Reaktion ist der Augenblick, in welchem alle Naphtalinschuppen in die gelbe, oben auf schwimmende ölige Mononitroverbindung verwandelt sind. Man setzt nun hierzu, Rücksicht auf Erwärmung, aber so langsam, daß keine Gasentwicklung kein Zischen entsteht, das kalte Gemisch von 300 g Schwefelsäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 g 60 % Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure. Nachdem alles zugegeben worden ist, erwärmt man zwei Stunden auf dem Wasserbade und behandelt dann das Rohprodukt wieder auf die angegebene Weise. Das Produkt schmilzt ziemlich hoch, enthält aber ungefähr 10 % Mononitroderivat und zeigt folgende Zusammensetzung:

Gesamtausbeute roh	200 g	Theorie 218	91,7 % der Theorie
Mononitroverbindung	20 g		10 % des Produkts
$\alpha$ -Dinitronaphtalin	46 g	23 % des Rohprodukts	21,1 % der Theorie
$\beta$ -Dinitronaphtalin	114 g		52 % der Theorie

Hier sind folglich die Verhältnisse weniger günstig.

4. Man mischt 260 g Salpetersäure zu 61,7 % mit dem Oleum 300 g Schwefelsäure zu 92 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 200 g rauchender Schwefelsäure mit 60 % Anhydrid, welches man zuvor abgekühlt hat. Hierzu man langsam 128 g Naphtalin, indem man Temperaturstöße thunlichst vermeiden am besten also mit Wasser kühlt. Man schüttelt häufig und erhitzt schließlich 12 Stunden auf dem Wasserbade. Das Produkt, welches in kleinen Kugeln geballt ist, ergibt:

Ausbeute	215 g	Theorie 218 g	98,6 % der Theorie
Mononitroverbindung	0 g		
$\alpha$ -Dinitronaphtalin	52 g		23,8 % " "
$\beta$ -Dinitronaphtalin	148 g		67,9 % " "

GASSMANN giebt an, daß dieses einige Hauptversuchsglieder der Reihe sind, welche er durch mannigfache Abänderungen der Bedingungen erhalten hat. Diese Mitteilungen sind gewiß beweisend für die im Eingang dieses Abschnittes aufgestellte Behauptung, daß das Nitrieren sich noch im Anfang Stadium des Probierens befindet. Sie lehren aber wie die Erfahrung

jetzt übergehen, welche bei der Nitrierung von Brombenzol gemäß den weniger Geübten, in welcher Weise etwa man solche Probeausführt.

REID und PARRY<sup>1</sup> fanden im Jahre 1896, als sie eine beträchtliche Menge Orthonitrobrombenzol brauchten, bei Durchsicht der verschiedenen gemachten Angaben, daß die direkte Nitrierung des Brombenzols in großen Mengen der Orthoverbindung liefert. Sie versuchten sie dann mit Acetanilid mit Hilfe der Diazoperbromidreaktion darzustellen. Die Ausbeute war aber auch hier eine sehr schlechte und das Produkt sehr unrein.

In ihren weiteren sich hier anreihenden Versuchen wurde die Trennung der stets gleichzeitig bildenden Para- und Orthoverbindung durch Extraktion aus verdünntem Alkohol bewirkt. Die Paraverbindung ist in Alkohol leicht löslich und auch in der Kälte lösen sich bis zu 1,4 g in 10 ml von ihm. Auch in heißem, verdünntem Alkohol z. B. 1 Teil in 10 Teilen starker Spiritus auf 1 Teil Wasser ist sie noch ziemlich leicht löslich, in kaltem Alkohol von dieser Konzentration ist sie fast unlöslich, indem 10 ml derselben nur 0,1 g aufnehmen. Die Verwendung von Holzgeist ist hier daraus, daß in England Holzgeist Denaturierungsmittel für Spiritus ist. Diese Löslichkeitsversuche bildeten die Grundlage ihrer exakten Trennmethode. Durch Krystallisation des Rohprodukts aus verdünntem Alkohol kann die gesamte Paraverbindung nach einmaliger Krystallisation fast quantitativ erhalten werden. Die Orthoverbindung, welche viel löslicher ist, scheidet sich in der Mutterlauge in Gestalt langer Nadeln oder als Öl langsam aus. Bei der verschiedenen Krystallisation wurde an den Schmelzpunkten der beiden Verbindungen festgestellt, daß der Schmelzpunkt der Paraverbindung liegt bei 125°, der der Orthoverbindung in reinem Zustande bei 40°.

Die salpetersäure (20 ccm) wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 100° erhitzt und Brombenzol (10 ccm = 15 g) mittels eines Trichters bis unter die Oberfläche der Säure einfließen gelassen. Es entwickelten sich Ströme nitroser Dämpfe und die Reaktion wurde weiter bis die Entwicklung aufhörte. Das Produkt wurde in Wasser gewaschen und dadurch eine hell citronengelbe, körnige Masse, welche flockige Mutterlauge enthielt, zur Abscheidung gebracht. Ihr Gewicht betrug 12,79 g. Eine weitere Menge von 0,3 g vom Schmelzpunkt 38—44°, offenbar ein Gemisch von Para- und Orthoverbindung, ließ sich aus der sauren Flüssigkeit abtrennen.

Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden die folgenden Mengen erhalten.

	7,31 g	vom Schmelzpunkt 125,5°	(p-Verbindung),	
Mutterlauge	0,81 g	„	41° (lange Nadeln)	} 3,88 g (o-Verbindung).
	1,69 g	„	41° „	
Verdünnen	0,54 g	„	38° „	
	0,84 g	„	36,5—40° „	

Gesamte Ausbeute 66,3% der Theorie.

Mengenverhältnis (thatsächlich abgeschiedene Mengen)

para:ortho = 1:0,53.

Die geringe Ausbeute in diesem Falle rührt ohne Zweifel von Verflüchtigung sowohl der Ortho- als auch der Paraverbindung während des Nitrierungsprozesses her, denn sowohl bei diesem, als bei allen übrigen Versuchen verlief die Reaktion ohne jede Bildung teeriger Nebenprodukte und ohne jede Verfärbung der Flüssigkeit.

2. 15 g Brombenzol wurden langsam in 20 ccm rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einfließen gelassen. Die Reaktion verlief sofort und es trat reichliche Entwicklung nitroser Dämpfe ein, in die Mischung erhitzte. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Wasser gegossen, die feste Substanz abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Das rohe Gemenge wog getrocknet 18,43 g. Es wurde in verdünntem Alkohol gelöst und wie vorher verfahren.

Die Gesamtausbeute betrug 95,2% und das Mengenverhältnis ortho = 1 : 0,65.

3. 15 g Brombenzol wurden in eine gutgekühlte Mischung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 15 ccm Schwefelsäure einfließen gelassen.

Die Reaktion ging viel weniger heftig vor sich als in dem vorherigen Falle und die Dampfbildung und Erhitzung verliefen langsam. Als keine weitere Einwirkung mehr bemerkbar war, wurde die Mischung erwärmt, um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, und darauf mit Wasser verdünnt. Das Rohprodukt wurde gut ausgewaschen und nach dem Trocknen 18,9 g.

Das Umkrystallisieren ergab eine Gesamtausbeute von 97,7% und das Mengenverhältnis para : ortho = 1 : 0,44.

4. Bei der Nitrierung von Monobrombenzol in Eisessig zeigte sich, daß nur eine geringe Einwirkung eintrat, bevor nicht eine starke Schwefelsäure zu der Mischung gegeben wurde. Wenn diese durch Erwärmen einmal eingeleitet war, so setzte sie sich fast augenblicklich weiter fort, eine beträchtliche Menge nitroser Dämpfe entwickelte sich, die Mischung erstarrte. 10 g lieferten 5,32 g Para- und 1,74 g Orthoverbindung. Ausbeute 81,4% der Theorie, und Mengenverhältnis ortho = 1 : 0,51.

Dieser Versuch wurde in größerem Maßstabe wiederholt. 30 g  $C_6H_5Br$ , 20 ccm Eisessig und 20 ccm Salpetersäure wurden in einem Kolben miteinander vermischt und die Mischung erwärmt, bis die Flüssigkeit klar geworden war. Darauf wurden 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure langsam einfließen gelassen. Als etwa die Hälfte der Säure verbraucht war, begannen nitrose Dämpfe zu entweichen und die Flüssigkeit wurde sich stark.

Nach etwa 5 Minuten hatte die Reaktion vollständig aufgehört. Die Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten getrennt hatte, wurde mit 1 Liter kalten Wassers verdünnt. Das Produkt erstarrte, es wurde mit Wasser gewaschen, schließlich auf einem Filter gesammelt. So wurde ein trockenes Rohprodukt erhalten.

Das saure Filtrat der Nitrierungsflüssigkeit schied etwas Öl ab, wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des ätherischen Extrakts wurden noch 0,85 g Krystalle vom Schmelzpunkt 39—45° gewonnen.



Umkrystallisieren des lufttrockenen Nitrierungsprodukts aus ver-  
Methylalkohol ergab eine Gesamtausbeute von 89,4% der Theorie  
Mengenverhältnis para:ortho = 1:0,51.

fanden, wie schliesslich bemerkt sei, dass, wenn man das Monobrom-  
mit gewöhnlicher starker Salpetersäure selbst eine Zeitlang erwärmt,  
sehr geringe Einwirkung stattfand.

ih diesen Versuchen hat es den Anschein, dass das Verhältnis zwischen  
stehenden Para- und Orthoverbindung, welches sich unter den ver-  
sten Bedingungen bildet, immer annähernd dasselbe ist. Diese That-  
t auffallend und steht im Widerspruch mit den Erfahrungen anderer  
ter. So giebt ARMSTRONG<sup>1</sup> an, dass die Menge der entstehenden  
rbindung stets nur eine geringe ist.

STE und PARRY glauben jedoch, dass die verhältnismässig geringe  
e an Orthoverbindung, welche von anderen Beobachtern erhalten  
eilweise durch die Thatsache erklärt wird, dass sowohl o- als p-Nitro-  
zol bei einer Temperatur von 100° schon recht flüchtig sind, und  
Orthoverbindung selbstverständlich mehr als die p-Verbindung, denn  
nitrobrombenzol sublimiert bereits bei 100° in weissen Nadeln. Schon  
Kochen mit dem angewandten Lösungsmittel verursacht daher eine  
igung beider Isomeren.

neigen deshalb zu der Annahme, dass die Orthoverbindung wahr-  
schon früher in befriedigender Ausbeute erhalten wurde, dass sie  
weder verloren gegangen oder übersehen worden ist. Selbst bei An-  
von verdünntem Alkohol scheidet sie sich nur sehr langsam aus  
erlauge ab, und man kann letztere selbstverständlich nicht konzen-  
da hierbei eine beträchtliche Verflüchtigung eintreten würde. Sie  
ie deshalb 3—4 Tage stehen. Wenn man die rohe Substanz und  
Krystallausscheidung wägt, so zeigt sich, dass in der Mutterlauge  
bstanz enthalten als auskrystallisiert ist, während man bei einem nur  
v angestellten Versuch diesen Umstand leicht übersehen haben wird.

er den Einfluss der Zeit und Wärme auf den Verlauf von Nitrierungen  
iter Angaben von WEHR<sup>2</sup> mitgeteilt: 2 g Paratolylessigsäure waren  
g rauchender Salpetersäure auch nach 12stündigem Stehen noch nicht  
en. Als das Gemisch dann auf dem Wasserbade abgedampft wurde,  
ine Mono- und Dinitrosäure entstanden. Als weitere 2 g in 10 g Eis-  
löst und mit 10 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) auf dem Wasser-  
wärmt wurden, bildete sich m-m-Dinitro-p-tolylsäure. 2 g mit 10 g  
ler Salpetersäure übergossen (spez. Gew. 1,52), ergaben nach drei-  
lichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Mononitrotolylessigsäure.  
iche Quantum lieferte mit einer Mischung von 5 g rauchender Säure  
nd 10 g reiner Schwefelsäure Dinitroparatolylessigsäure. Als schliess-  
Ausschliessung jeder Oxydationswirkung 5 g rauchende Salpetersäure  
g reines Schwefelsäurehydrat auf -10° abgekühlt und 3 g Säure mit  
nicht eingetragen wurden, dass die Temperatur nicht höher als +10°  
rde ebenfalls m-m-Dinitro-p-tolylessigsäure erhalten.

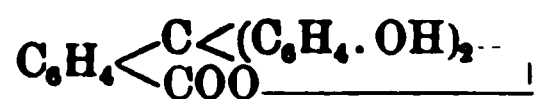
UER<sup>3</sup> macht über den Einfluss verschiedener Arten des Nitrierens die

Ch. 1887. 585. — <sup>2</sup> Dissert. Freiburg 1891. — <sup>3</sup> B. 24. 2835.



Angaben, daß, wenn man zu einer Lösung von Butyltoluol in rauchende Salpetersäure langsam hinzufügt, man ein mit Wasser flüchtiges Öl erhält, welches sich als Mononitrobutyltoluol erweist. Man den Kohlenwasserstoff jedoch in rauchende Salpetersäure unter Abkühlen eintröpfelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Triderivaten. Zum Butyltoluol, dem künstlichen Moschus, kommt man aber, wenn man Kohlenwasserstoff langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines Gemenges von 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 2 Teilen von Schwefelsäure von 15% Anhydridgehalt einträgt, und die Mischung 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt hernach bei gießen in Wasser ein noch nicht ganz reines krystallinisches Trinitrat aus, welches, um zu einem analysenreinen Präparat zu kommen, am nochmals in der gleichen Weise nitriert wird.

BAEYER<sup>1</sup> hat seiner Zeit angegeben, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolphthalein



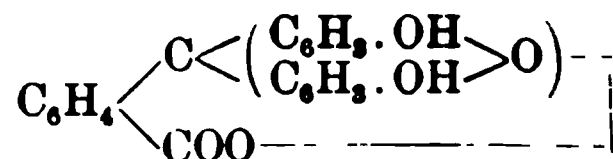
kein Dinitroprodukt zu erhalten ist, daß vielmehr bei der gelinden Einwirkung höher nitrierte Produkte entstehen. Im Jahre 1889<sup>2</sup> wurde konstatiert, daß das Produkt, welches bei der Einwirkung von vier oder fünf Molekülen Salpetersäure bei einer Temperatur von 0—30° auf eine Lösung von 1 Mol. Phenolphthalein in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure sich bildet, hauptsächlich aus einem Tetranitrophenolphthalein besteht. Bei Anwendung von nur 2 Mol. Salpetersäure bildet sich aber auch ein Dinitrophenolphthalein, wenn auch in bedeutend geringerer Menge, und so weniger, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Derivate mit Nitrogruppen konnten aus dem letztgenannten Reaktionsprodukt nicht dargestellt werden, obgleich zweifelsohne solche in demselben vorhanden sind.

Arbeitet man aber unter Verdünnung mit Eisessig, so bleibt die Einwirkung bei der Bildung eines Dinitrophthaleins stehen.

Zur etwaigen Umwandlung desselben in ein Tetranitroderivat kann dann dasselbe hernach in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure nochmals mit 2 Mol. Salpetersäure behandeln.

Wenn man somit auf eine Lösung von 100 Teilen Phenolphthalein 1000 Teilen Eisessig ein Gemisch von 70 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 210 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 30° wirken läßt, so erwärmt sich die Flüssigkeit schwach und nach Abkühlen scheidet sich das Nitroprodukt ab, welches abfiltriert und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als reines Dinitrophthalein erweist.

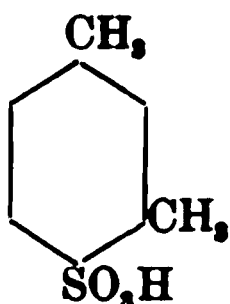
Wird man nun, wenn man Fluorescein



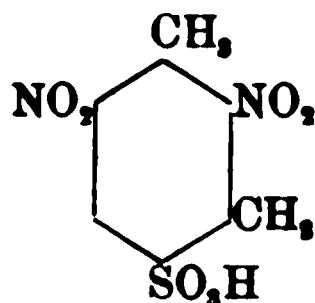
in gleicher Weise behandelt, entsprechende Resultate erhalten?

<sup>1</sup> Ann. 202. 73. — <sup>2</sup> D. R.-P. 52211.

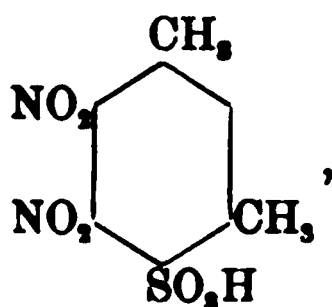
off der Quantität an Ortsisomeren, welche man bei Nitrierung Verbindungen erhält, wird die Verwendung der Salpetersäure ebenfalls sehr verschiedene Resultate geben können. So VÖLTING<sup>1</sup> Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend Para- (etwa 60%) Nitro- und Nitrophenylschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60—66%) Ortho- und Para-nitrophenylschwefelsäure. Die Temperatur beim Nitrieren und die Konzentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch hier die Mengenverhältnisse der Isomeren. und SCHMIDT<sup>2</sup> konstatierten, daß, während aus der Xylolsulfosäure



**anhaltenden Kochen mit rauchender Salpetersäure, wie beim  
it dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur die  
erbindung**



neben der letzteren noch eine zweite Dinitroxylsulfosäure erhält



Die Lösung von 1 Teil Xylolsulfosäure in dem gleichen bis  
Gewicht Eisessig mit einer Mischung von je 1 Teil rauchender  
1 Teil rauchender Schwefelsäure und einem Drittel Phosphor-  
dem Wasserbade so lange kocht, bis die Entwicklung roter  
aufhört hat. Da diese zweite Dinitrosäure auch aus der (6)-Nitro-  
Nitroverbindung beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure gebildet  
damit ihre Beziehung als (6,5)-Dinitroxylolsulfosäure sicher be-  
steht, indem aus den Reaktionsmassen der Nitrierung die flüchtigen  
wiederholtes Eindampfen mit Wasser entfernt sind, werden die  
Säuren als Barium- oder Bleisalze getrennt. Die Verbindungen  
Dinitrosäure sind durchweg leichter löslich.

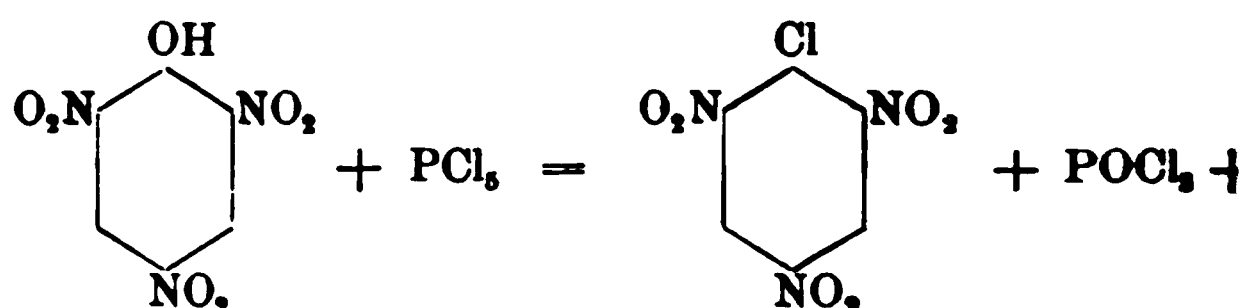
en wir nun einige Fälle, in denen mit Hilfe rauchender Schwefel-  
sch die Reaktion entstehende Wasser chemisch gebunden wird.  
RDT<sup>3</sup> erhielt durch allmähliches Eintragen von 2 Teilen fein  
terephthalsäure in ein Gemisch von 15 Teilen entröteter rau-

1672. — ' *B.* 19. 1425. — ' *B.* 10. 145.

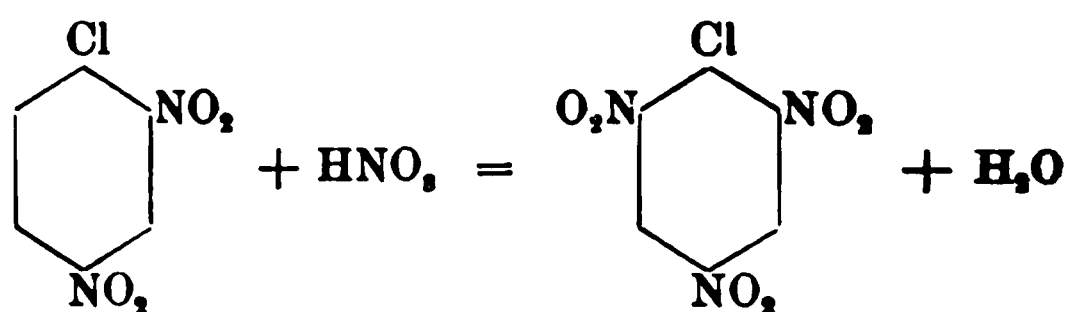
chender Salpetersäure und 22,5 Teilen krystallisierter Pyroschwefelsäure. Nach dem auffolgenden Erwärmen der Mischung bis zur vollständigen Eingießen in Wasser Nitroterephthalsäure. Der größte Teil der Säure scheidet sich sogleich aus, der Rest wird aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen gewonnen.

HAEUSSERMANN und MARTZ<sup>1</sup> kamen zur m-Dinitroterephthalsäure  $\text{NO}_2\cdot\text{COOH}\cdot\text{NO}_2$  (1,3,4,5), indem sie 1 Teil Mononitroterephthalsäure mit einer Gemenge von 10 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) mit 20 Teilen der Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt eintrugen, das Ganze auf 180—190° erhitzen und schließlich in Eiswasser gossen.

Das 1,2,4,6-Chlortrinitrobenzol hat PISANI<sup>2</sup> nach der geeigneten Methode durch die Einwirkung von Phosphorpen Pikrinsäure



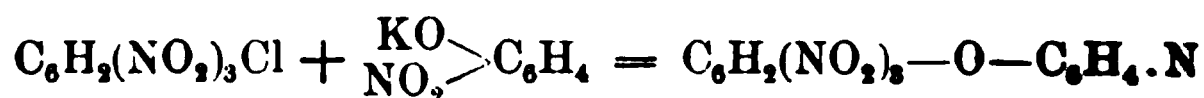
dargestellt. Zu seiner Gewinnung im großen behandelt man 1 Teil dinitrobenzol<sup>3</sup> in folgender Art in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure mit starker Salpetersäure. 100 kg Chlordinitrobenzol



werden in 200 kg rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydrid und mit einem Gemisch von 400 kg Schwefelsäuremonohydrat und starker Salpetersäure allmählich auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erhitzen scheidet sich das Chlortrinitrobenzol in Krystallen ab, die durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol gereinigt werden.

Wir gehen jetzt zur Verwendung gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure über.

Trinitrochlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ , dessen Darstellung wir oben gelernt haben, wirkt auf Nitrophenolkalium so ein, daß Tetranitrophenol entsteht:



Löst man 1 Teil von diesem in konzentrierter Schwefelsäure und kühlt, so fließt ein Gemisch von 5 Teilen Salpetersäure und 1 Teil Wasser allmählich zu, worauf man schließlich auf 100° erhitzt, so fällt beim späteren Verdünnen mit Wasser das Tetranitrophenol aus.

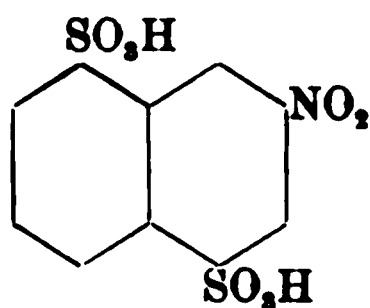
<sup>1</sup> B. 26. 2983. — <sup>2</sup> Cr. 39. 852. — <sup>3</sup> D. R.-P. 78309.

<sup>4</sup> D. R.-P. 81970.

hon einmal erwähnte Trinitronaphtol (Seite 728) erhielten DIEHL mit Hilfe des Säuregemisches in folgender Art: Sie zerrührten reines Dinitronaphtol in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung wurde gut gekühlt und nun rauchende in Schwefelsäure geträufelte Salpetersäure zufließen gelassen. Nach längerem Stehen wird die Mischung in Eiswasser gegossen. Der herausfallende Niederschlag ist der reine Nitronaphtol. Durch Variieren der Menge der Säuren suchten sie die Bedingungen für die beste Ausbeute festzustellen. Schließlich erhielten sie aus 100 g Dinitronaphtol 25 ccm Salpetersäure und 1500 g konzentrierter Schwefelsäure nach zehntägigem Stehen 10 g Nitronaphtol, die theoretischen Ausbeute. Die Reaktionsmasse stand während der Reaktion in kaltem Wasser und wurde täglich umgerührt, um so die Mischung zu erhalten, was von wesentlichem Belang ist.

Diehl<sup>3</sup> übergoss 3 Teile Diphenyl in einem Kolben mit 6 Teilen konzentrierter Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure. Zur Beendigung der sich teilweise schon in der Kälte vollziehenden Reaktion wurde noch kurze Zeit gekocht, worauf beim Erkalten die Mischung zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach diesem Verfahren erhält man Dinitrodiphenyl leicht und frei von seinen Isomeren, wenn man die Krystalle gut abgesogenen und gewaschenen Krystalle einige Male mit Wasser wäscht.

Diehl<sup>3</sup> fand früher bei der Nitrierung von Naphtalinsulfosäuren fast durchwegs, dass die Nitrogruppe in die  $\alpha$ -Stelle tritt,<sup>3</sup> gelang es ihm aber, <sup>4</sup> folgender Art zur  $\beta$ -Nitronaphtalindisulfosäure zu kommen. Als Material dient reine 1,5-Naphtalindisulfosäure. 28 kg derselben werden gepulvert in 90 kg Schwefelsäure verteilt, und zu der auf 0° C. Mischung bei dieser Temperatur 10 kg Salpetersäure von 40° B. und 10 kg Schwefelsäure hinzugegeben. Nach kurzem Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen, worauf 40 kg Soda eingetragen werden. Das Natriumsalz der gesuchten Nitronaphtalindisulfosäure scheidet sich ab und wird mit Wasser gewaschen. Im Filtrat bleibt das leicht lösliche Natrium- $\beta$ -Nitronaphtalindisulfosäure 1,4,8, während also das schwerlösliche  $\alpha$ -Nitronaphtalindisulfosäure die Konstitution

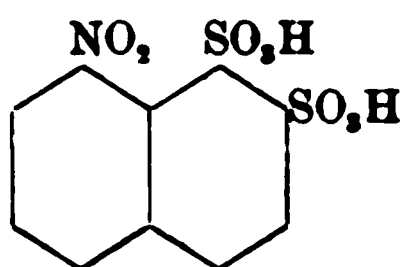


man auch beim Nitrieren wie bei manchen anderen Reaktionen, die Salze bequemer als die freien Säuren zugänglich sind, von ihnen Gebrauch machen, sehen wir aus folgenden Mitteilungen:

Das Bariumsalz der  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtalindisulfosäure<sup>5</sup> sollen in 600 kg Wasser von 66° B. eingerührt und mit 60 kg Salpeterschwefelsäure (HNO<sub>3</sub>-Gehalt bei 10—15°) nitriert werden. Man rührt dann

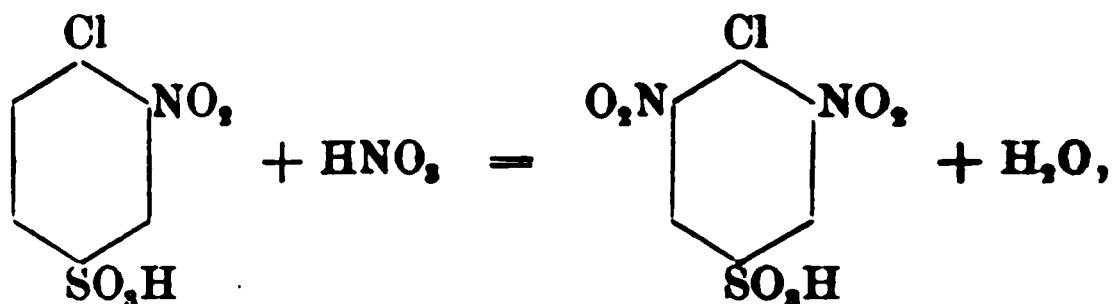
<sup>1</sup> Ann. 1661. — <sup>2</sup> Ann. 174. 221. — <sup>3</sup> B. 23. 77. — <sup>4</sup> D. R.-P. 65997. — <sup>5</sup> D. R.-P. 70857.

einige Stunden, gießt auf Eis, setzt Kalkmilch zu, filtriert, ver-  
bis zur völligen Abscheidung des Kalkes, filtriert wieder, und  
gesäuerte Filtrat ein, bis das Natriumsalz der  $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ -Nitronaphth



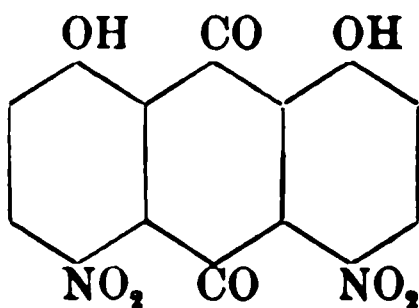
auskrystallisiert.

In der Einleitung erwähnten wir, daß die Orthonitrochlor-  
sich ohne Abspaltung ihrer Sulfogruppe (siehe Seite 719)  
läßt, sie liefert dabei folgende Dinitrosäure,



wenn man<sup>1</sup> 27,5 kg o-nitrochlorbenzolsulfosaures Kalium in 10  
säure von 25% Anhydridgehalt löst, und dazu 15 kg rauch-  
säure von 87% giebt. Die Mischung wird auf 120—130° ab-  
beendeter Nitrierung in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen  
werden abfiltriert und umkrystallisiert. Man kann auch ver-  
ausgehen, dieses sulfieren, und im Sulfierungsgemisch dann  
Nitrierung vornehmen. (Die Säure tauscht also ihr Chlor gegen  
Gruppen aller Art aus, ist somit wertvolles Ausgangsmaterial  
einer großen Anzahl organischer Substanzen.)

Während die anfangs aus niedrig hydroxylierten Anthracen  
dargestellten Nitroverbindungen als Farbstoffe kaum Wert  
späteren Untersuchungen das p-Dinitrochrysazin von nachstehender



für Färbereizwecke verwertbar. Man kommt zu ihm, in  
Lösung von 15 kg Chrysazin<sup>2</sup> in 200 kg Schwefelsäure von  
Temperatur von 20—30° 39 Liter Nitriersäure, im Liter  
enthaltend, einrührt. Schon während der Nitrierung schied  
verbindung in hellgelben Flocken aus. Nach einigen Stunden  
Asbestfilten ab und wäscht mit Wasser aus, um von den  
unreinigungen zu trennen.

Der Einfluß der Temperatur ist auf den Verlauf der  
und auf die Ausbeute natürlich von bedeutendem Einfluß

<sup>1</sup> D. R.-P. 116759. — <sup>2</sup> D. R.-P. 98639.

ER und ZUURDEEG<sup>1</sup> nitrierten Azoxybenzol so, daß sie 20 g mit einer Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) und Schwefelsäure (spez. Gew. 1,80) übergossen. Gießt man diese Mischung in Wasser, so erhält man ein stark harziges Produkt. Kühlten sie während des Nitrierens stark ab, so hatte sich nach 24 Stunden

Menge des entstandenen Trinitroazoxybenzols frei von harzigen Substanzen abgeschieden. Aus 60 g Azoxybenzol erhielten sie nach Abkühlung auf  $-20^{\circ}$  55 g, nach Kühlung auf  $-10^{\circ}$  35 g Rohprodukt, während, 10 g Azoxybenzol bei  $+10^{\circ}$  verarbeiteten, selbst nach längerer Zeit kein Gemische nichts ausschied.

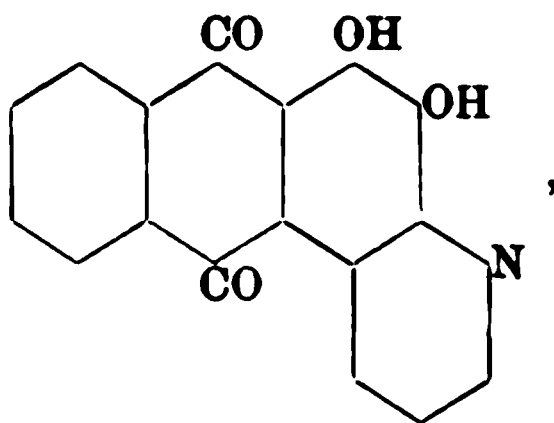
Man kann man bei der Einführung mehrerer Nitrogruppen die Nitrierung bei niedrigen Temperaturen vornehmen, was namentlich hinsichtlich der verschiedenen Isomeren wichtig sein kann. So kommt man speziell zur 1,3-dinitro-2-naphthalinsulfosäure



Man gibt 230 kg naphthalinsulfosaures<sup>2</sup> Natrium in 1150 kg Schwefelsäure einträgt, wobei ein Steigen der Temperatur über  $30^{\circ}$  zu vermeiden ist. Dann wird auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und Salpeterschwefelsäure enthaltend 100 kg  $\text{HNO}_3$  bei  $0^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  hinzugegeben. Nach einigen Stunden ist die Bildung der Mononitrosäure vor sich gegangen. Fügt man nun eine gleiche Menge Salpeterschwefelsäure, 60 kg  $\text{HNO}_3$  enthaltend, bei einer  $10^{\circ}$  erreichenden Temperatur zu, so entsteht unter lebhafter Reaktion Dinitrosäure. Man gießt nach mehrstündigem Stehen die Reaktionsmasse in eine gesättigten Salzlösung ( $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), wobei die Dinitroverbindung größtenteils ausfällt, was vollständig beim Abkühlen

Schwefelsäure kann auch dazu dienen, die oxydierende Wirkung der Salpetersäure hintanzuhalten. Man wird das in Versuchsversuchen beobachten, in welchen konzentrierte Salpetersäure die doch theoretisch im Verhältnis zur wasserfreien Salpetersäure noch als eine verdünnte Säure betrachtet werden kann, nach demselben sonst viel stärker verdünnten Säure oxydierend wirkt und wirkt.

Man erhält Alizarinblau, das ist Dioxyanthrachinonchinolin

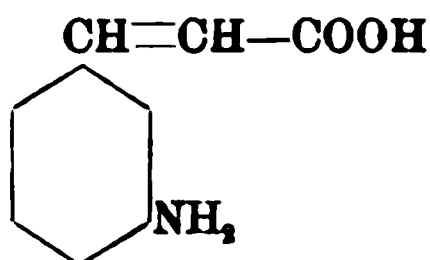


von wasserfreier Salpeterschwefelsäure leicht nitriert, während wasserhaltige Salpeterschwefelsäure nicht oder oxydierend einwirkt.

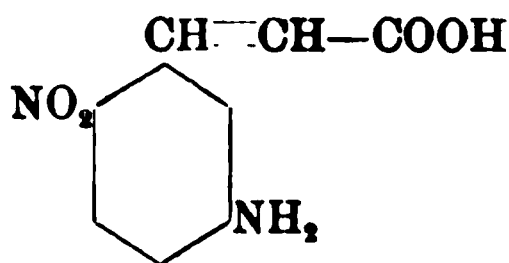
Man trägt deshalb zur Gewinnung der Nitroverbindung 1 Teil pulvertes Alizarinblau<sup>1</sup> in ein Gemenge von 1 1/2 Teilen Salpetersäure 47° B. und 4,5 Teilen 20% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure und erwärmt langsam auf 20°. Sobald eine mit Wasser gefällte und gewaschene Probe, in Schwefelsäure gelöst, nicht mehr das charakteristische Spektrum des Alizarinblaus zeigt, wird die Masse in verdünnter Eis gekühlte Sodalösung gegossen. Das ausfallende schwer lösliche Salz wird abfiltriert und ausgewaschen, und aus ihm mittels Säure Nitroalizarinblau ausgeschieden.

Es sei nun an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß man in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Nitroverbindungen sogleich, nach die Mischung auf Eis oder in Eiswasser gegossen hat, in dieser Flüssigkeit nicht nur mit Zinkstaub zu Amidoverbindungen reduzieren kann, sondern Zinksulfat weder das Diazotieren noch das Oxydieren stört, die man gleich weiter zu diazotieren oder oxydieren, auch zu kondensieren u. s. w. Ein Beispiel, das scheinbar noch etwas komplizierter als der hier angeführte Fall ist, wird uns über ein derartiges Vorgehen belehren.

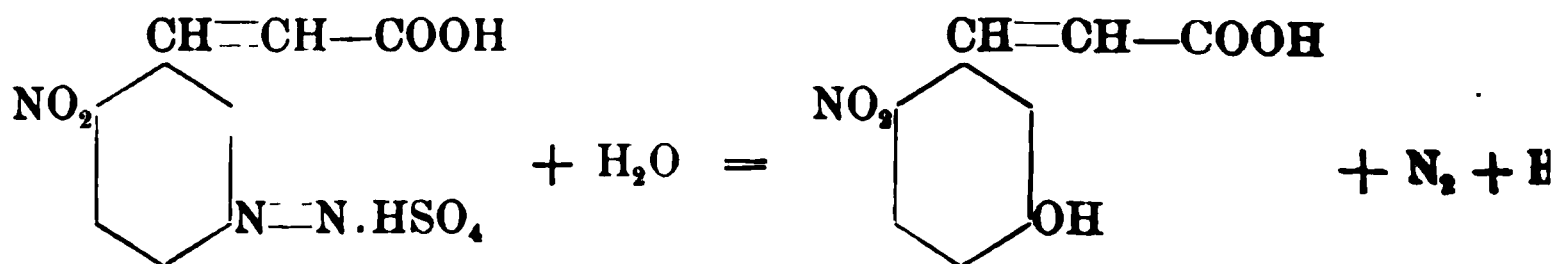
So verfuhr z. B. LUFF,<sup>2</sup> um zur Nitro-m-oxyzimtsäure zu gelangen folgender Art. Die leicht darstellbare m-Nitrozimtsäure reduziert zu m-Amidozimtsäure



Diese Amidozimtsäure nitrierte er, indem er je 30 g von ihr in der für m-Nitrozimtsäure berechneten Menge englischer Schwefelsäure löste und langsam unter Wasserkühlung berechnete Menge Kaliumnitrat eintrug. Hierbei bildet sich o-Nitro-m-Amidozimtsäure



Die erhaltene Lösung wurde sodann ohne weiteres in Wasser gegossen und mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt, worauf, wenn man sie stehen läßt, die Diazoverbindung auskristallisiert. Doch ohne zu warten, wurde sie sogleich (siehe Seite 495) gekocht, und nach Abköhlen der Stickstoffentwicklung heiß filtriert,



<sup>1</sup> D. R.-P. 59190. — <sup>2</sup> B. 22. 291.



dem erkalteten Filtrat die Orthonitrometaoxyzimtsäure aus-  
a.

### Nitrieren von Aldehyden.

a Oxydation hintanhaltende Wirkung der Schwefelsäure in der zeigt sich besonders in ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung Aldehyde, die auf dem Wege schon so vielfach ausgeführt ist, daß man möchte, es sei jetzt wohl so ziemlich jeder aromatische rekt nitrierbar. Trotzdem wird es meiner Meinung sehr oft an- in, statt des Aldehyds ein nahestehendes Derivat, in welchem das undene Sauerstoffatom nach Art der Benzylidenverbindungen aus- ist, zu nitrieren. Die Methode scheint bisher nur bei Amido- wo wir von ihr näheres hören, ausgeführt zu sein, aber es liegt Grund vor, sie nicht auch bei nichtamidierten Aldehyden anzuwenden.

m-Nitroanisaldehyd  $C_6H_5 \begin{cases} \text{CHO} & (1) \\ \text{NO}_2 & (3) \\ \text{OCH}_3 & (4) \end{cases}$  erhält man nach EINHORN und

,<sup>1</sup> wenn man Anisaldehyd unter Umrühren bei einer 0° nicht den Temperatur in ein Nitriergemisch einträufelt, das aus der be- menge konzentrierter Salpetersäure und der 20fachen Menge kon- Schwefelsäure besteht. Ist die Nitrierung beendet, so läßt man zeit noch etwa eine Stunde lang stehen und fällt hernach den ge- troaldehyd durch Eintragen in viel Wasser aus, wobei er sogleich siert.

NER<sup>2</sup> hat die Methode ebenfalls angewendet, und gefunden, daß, bei der Darstellung des Nitroanisaldehyds das Nitriergemisch nicht 0° hält, sondern die Temperatur, wenn auch nur vorübergehend, de über Null steigen läßt, zwei Nitrogruppen in den Anisaldehyd welche jedenfalls beide in Metastellung zur Aldehydgruppe stehen. produkt krystallisiert aus heißem Petroläther in kleinen, gelblichen alche bei 86° schmelzen, und in fast allen Lösungsmitteln leicht l, wenig dagegen in heißem Wasser und Petroläther.

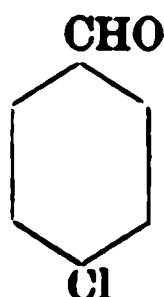
Nitrieren des 2, 5-Dichlorbenzaldehyds verfahren GNEHM und <sup>3</sup> so, daß sie 5 g Aldehyd allmählich und unter stetem Rühren schung aus 37,5 g rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und zentrierter  $H_2SO_4$  (spez. Gew. 1,835) eintrugen, und dabei die durch Eiskühlung zwischen 0° und 10° hielten. Der Aldehyd indig in Lösung. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur noch stehen gelassen hat, wird das Säuregemisch langsam in Wasser Durch Umkrystallisieren des sogleich ausfallenden Niederschlages ichlorbenzaldehyd aus Alkohol erhält man ihn rein.

der Parastelle chlorierte m-Nitrobenzaldehyd ist lange unbekannt Chloriert man nämlich m-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein we- chnisch nicht trennbares Gemisch von Isomeren. Weiter haben DOLPH<sup>4</sup> beim Nitrieren von Benzaldehyd als auch MÜLLER<sup>5</sup> ernen von m-Chlorbenzaldehyd und m-Brombenzaldehyd eben-

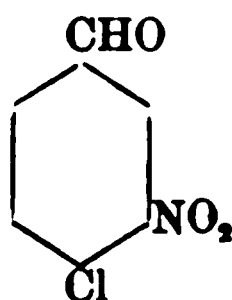
243. 370. — <sup>1</sup> B. 29. 157. — <sup>2</sup> Ann. 296. 74. — <sup>3</sup> B. 13. 310.  
-P. 33064.

falls stets ein Gemisch isomerer schwer zu trennender Nitroderivate, wodurch die Ausbeute an einem bestimmten Endprodukt stark herabgesetzt wird. ERDMANN<sup>1</sup> fand dann 1891, daß Nitriersäure auf p-Chlorbenzaldehyd ausschließlich in der Weise einwirkt, daß die Nitrogruppe in die m-Stellung eintritt, wodurch diese Verbindung leicht zugänglich geworden ist. Das Verfahren ist folgendes:

1 kg p-Chlorbenzaldehyd



wird in 6 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst und werden allmählich unter Kühlung 0,629 kg Salpetersäure von 78% zugesetzt, so daß die Temperatur während des Einlaufens der Säure nicht über 25° steigt. Schließlich wärmt man im Wasserbade auf 80—90° und erhält 1/4 Stunde bei dieser Temperatur. Die abgekühlte Mischung wird alsdann in 18 Liter Wasser eingetragen und der krystallisierte p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd



abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 1,3 kg.

Daß man Aldehyde auch mit Salpeter- und Schwefelsäure nitrieren können, werden wir in dem dieser Nitrierungsart gewidmeten Abschnitt finden.

### Nitrieren nahestehender Derivate.

Unter dem Zwange der Verhältnisse hat man seit langem die Form nahestehender Derivate nitrirt. Bei Phenolen dagegen hat man in den wissenschaftlichen Laboratorien bisher fast stets mit direkten Nitrierungen begnügt. Die Technik thut dieses jedoch auch bei ihnen häufiger, womit auch sie allerdings erst in neuerer Zeit ernstlich begonnen hat. Dabei liegt schon eine Beobachtung aus recht alter Zeit vor, die die Brauchbarkeit der Sulfosäuren von Phenolen für Nitrierungszwecke zeigt, die aber lange Zeit in ihrem Werte nicht erkannt worden ist. DUCLOS giebt im Jahre 1859 schon an, daß die Darstellung des Kresols am besten gelingt, wenn man Kresol zuerst in „Kresolschwefelsäure“ überführt, und deren Lösung dann mit verdünnter Salpetersäure kuppelt.

Nun lassen sich bei den Phenolen zwei Arten nahestehender Derivate denken. Einmal wird der hernach leicht wieder abspaltbare Rest des Phenols gebracht, und das zweite Mal wird die Hydroxylgruppe des Phenols mit einem Säurerest gekuppelt werden können. Erstere

<sup>1</sup> D. R.-P. 62180.

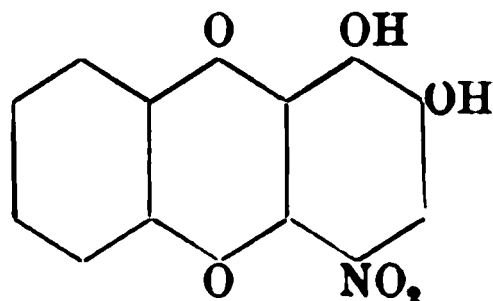
ung beim Nitrieren des Phenols z. B. in Form seiner Sulfo-  
 befindet sich ebenfalls noch ganz im Anfangsstadium. Sie  
 ger Ausdehnung fähig. Ausführlichere Studien über sie liegen  
 beim Alizarin, also einem Phenol der Anthracenreihe, vor.  
 e in zeitlicher Reihenfolge geben, wobei wir sehen werden,  
 zuerst auf Umwegen erzielte Resultat sich hernach auch  
 liefs. Es sei uns dieses wieder ein Beispiel, wie gründliches  
 ermöglicht, was weniger gründlichen Versuchen nicht gelang,  
 igen Umwegen führte.

n Phenol direkt, so erhält man, wie man auch verfähre,  
 r ein Gemisch, das aus ca. 50% Ortho- und 50% Para-  
 teht. Die Methode, statt des Ausgangsmaterials eine nahe-  
 are zu nitrieren, die dann oft, da eine Stelle am Ringe be-  
 l somit der Nitrogruppe unzugänglich ist, ein von Isomeren  
 freies Nitroprodukt liefert, ist auf das Phenol 1887 zuerst  
 gelangt. Die nachträgliche Wiederabspaltung der Sulfogruppe  
 lfosäuren pflegt häufig in stark schwefelsaurer Lösung einfach  
 rhitzen dieser Lösungen zu erfolgen, so daß die vorherige  
 Schwierigkeiten bei der Herstellung des eigentlich gewünschten  
 eitet. Die Kenntnis dieses wichtigen, von uns schon oft er-  
 ens von Sulfosäuren verdanken wir ARMSTRONG.<sup>2</sup>

ung von Orthonitrophenol führt man sonach zuerst das Phenol  
 EKULE<sup>3</sup> angegebenen Methode in Paraphenolsulfosäure über,  
 e in der Parastellung besetzte Verbindung mit Salpetersäure  
 er und Schwefelsäure.<sup>4</sup> Das auf diese Weise erhaltbare  
 Orthonitroparaphenolsulfosäure wird mit der berechneten  
 säure versetzt, und, während das Ölbad auf 150° erhitzt  
 Wasserdampf, der auf mehr als 150° überhitzt ist, durch-  
 dann das sich abspaltende Orthonitrophenol in die Vorlage

kwürdig ist, daß, wenn man Phenol auf die zweite von uns  
 n ein nahestehendes Derivat verwandelt, man nur Paranitro-  
 ehe Seite 752).

wir nun das Verhalten des Alizarins und ihm nahestehender  
 ier hauptsächlich als acylierte Abkömmlinge organischer und  
 atur zur Anwendung gekommen sind.  
 ie Darstellung des  $\alpha$ -Nitroalizarins



0. — <sup>2</sup> B. 16. 2750 u. 19. 92. — <sup>3</sup> B. 2. 330 und *Ann.* 205. 64.  
 3515.

bereits im Jahre 1877 von PERKIN<sup>1</sup> beschrieben worden ist, und noch Arbeiten von SCHUNK und RÖMER<sup>2</sup> sowie BRASCH<sup>3</sup> vorliegen, doch die Darstellung dieses Körpers nur im kleinen möglich.

Das PERKINSche Verfahren, welches in der Nitrierung des Alizarins mit rauchender Salpetersäure bestand, war zur Gewinnung großer Mengen unbrauchbar, da, wie BRASCH gezeigt hat, das Auftreten von Nebenprodukten nur dann fortfällt, wenn man zum Nitrieren die damals nur sehr geringfügig vorhandene vollständig farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 benutzt. Das entstandene acetylierte Nitroalizarin geht nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure in kürzester Frist unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen in Nitropurpurin (Trioxynitroanthrachinon) über. Ja letzteres bildet den Hauptbestandteil des Nitrierungsproduktes, wenn nicht sehr viel gearbeitet, oder wenn eine größere Menge Substanz als 30–50 g verwendet wird.

Alle diese Schwierigkeiten werden nun vollständig beseitigt, wenn statt der Salpetersäure Salpeterschwefelsäure, und statt des acetylierten Alizarins das mono- oder dibenzoylierte Alizarin<sup>4</sup> angewendet wird. Während das Diacetylalizarin von Salpeterschwefelsäure leicht verseift wird, und das  $\gamma$ -Nitroalizarin liefert, ist das Mono- und Dibenzoylalizarin in einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure glatt nitrierbar und liefert nach Abspaltung der Benzoylgruppen reines  $\alpha$ -Nitroalizarin. Es ist nicht notwendig, zur Nitrierung reines Mono- oder Dibenzoylalizarin zu verwenden, es genügt das rohe Gemisch beider, wie es z. B. durch einstündiges Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Alizarin und Benzoylchlorid auf 180° erhalten wird.

So verfährt man zur Darstellung des  $\alpha$ -Nitroalizarins vorteilhaft folgendermaßen.

6 Teile gepulvertes Dibenzoylalizarin werden in ein gut mit Eis abgekühltes Gemisch aus 11 Teilen Salpetersäure von 43° B. und 16 Teilen Schwefelsäure von 66° B. allmählich eingerührt, so daß die Temperatur über +5° steigt. Das Alizarin zerfließt zuerst zu einem Brei, ohne sich vorher zu lösen, und verwandelt sich dann allmählich in eine fein verteilte hellgelbe feste Masse. Das Reaktionsgemisch wird hierauf 1 bis 2 Stunden gerührt und, sobald eine Probe in alkoholisch alkalischer Lösung das Alizarinspektrum nicht mehr zeigt, in Eiswasser gegossen. Das erhaltene hellgelbe Nitrokörper wird abfiltriert und neutral gewaschen. Zur Isolierung der freien Nitroverbindung wird das Produkt in heißer Natronlauge gelöst, mit Säure gefällt, filtriert und durch Waschen mit heißem Wasser von der Benzoesäure befreit. Das so in fast theoretischer Ausbeute gewonnene  $\alpha$ -Nitroalizarin ist direkt als Rohprodukt fast chemisch rein.

In gleicher Weise lassen sich die Benzoylverbindungen des Anthracen- und Flavopurpurins mit Salpeterschwefelsäure nitrieren, und liefern die hitherto überhaupt nicht dargestellten<sup>5</sup>  $\alpha$ -Nitroverbindungen des Anthracen- und Flavopurpurins.

Doch sei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß es später<sup>6</sup> gezeigt ist, sowohl den großen Überschuss an Salpetersäure, den das vorstehende Verfahren erfordert, als auch die Benzoylierung zu umgehen, indem man A

<sup>1</sup> J. B. 1877. 587. — <sup>2</sup> B. 12. 587. — <sup>3</sup> B. 24. 1611. — <sup>4</sup> D. R.-P. 6

<sup>5</sup> D. R.-P. 70515. — <sup>6</sup> D. R.-P. 74431.

ender Schwefelsäure löst, und es in dieser Lösung mit der genau  
ren Menge Salpetersäure behandelt.

Während nämlich die Nitrierung von Alizarin in Schwefelsäure von  
Gew. neben  $\beta$ -Nitroalizarin nur Spuren von  $\alpha$ -Nitroalizarin liefert,  
so daß das in einer genügend anhydridhaltigen Schwefelsäure gelöste  
Alizarin beim Nitrieren genau wie das benzoylierte Alizarin, da die Nitro-  
gruppe hier in die  $\alpha$ -Stellung tritt. Man löst hierfür 240 Teile Alizarin  
in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt, und fügt  
bei  $-5^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  eine Lösung von 96 Teilen Kalisalpeter in  
Schwefelsäuremonohydrat hinzu. Nach  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden ist die  
Nitrierung vollendet. Das gebildete  $\alpha$ -Nitroalizarin wird durch Eingießen in  
Wasser und Abfiltrieren isoliert.

Da das  $\alpha$ -Nitroalizarin ein leicht zugängliches Produkt geworden, so  
kann man auch bald zu einer bequemen Methode für die Herstellung von  
Nitroalizarin, welche an Ausbeute das eben angegebene Darstellungsverfahren  
in jeder Hinsicht bei weitem übertrifft.

Man fand nämlich, daß, während also das Nitrieren von Estern des  
Alizarins mit organischen Säuren, somit von Acetyl- und Benzoylalizarin die  
Nitroverbindung ergibt, man vom Borsäureester<sup>1</sup> aus glatt und quantitativ  
das  $\alpha$ -Nitroalizarinverbindung gelangt.

Alizarinester der Borsäure, somit einer anorganischen Säure, erhält  
am allereinfachsten Weise, indem man in eine Lösung von Alizarin in  
konzentrierter Schwefelsäure Borsäure einträgt. Die sofort erfolgende Bildung  
des Borsäureesters giebt sich daran zu erkennen, daß eine mit konzentrierter  
Schwefelsäure verdünnte Probe nicht die bräunlichrote Farbe der Alizarin-  
lösung, sondern eine violettrote Farbe zeigt. Eine in kaltes Wasser gegossene  
Lösung erbleicht bei sofortigem Übersättigen mit Ammoniak eine weinrote, miß-  
farbige Lösung im Gegensatz zur schön violetten Lösung des Alizarins in  
Wasser. Durch Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird der  
Borsäureester mit größter Leichtigkeit wieder in seine Komponenten

zerlegt. Man löste also z. B. 10 kg Alizarin in 200 kg Schwefelsäure von 66° B.  
ein, und in diese Lösung 10 kg krystallisierte Borsäure ein. Man kühlt  
ab und läßt nach und nach, indem man die Temperatur nicht  
über  $0^{\circ}$  steigen läßt, 3 Liter Salpetersäure von 42° B. einlaufen.  
Nach einstündigem Stehen gießt man sodann in kaltes Wasser, filtriert ab,  
wäscht den Niederschlag in Natronlauge, und fällt kochend mit Salz- oder  
Phosphorsäure aus, wobei sich das  $\beta$ -Nitroalizarin in reinem Zustande aus-  
scheidet, indem der Borsäureester durch die vorangegangenen Operationen  
zerfallen wird.

Nutzt man in diesem Verfahren das Alizarin durch analoge Oxyanthra-  
quinone, wie Flavopurpurin, Anthrapurpurin u. s. w., so erhält man  
in gleicher Weise die  $\beta$ -Nitroverbindungen.

Es mußte es doch nun scheinen, als ob die Frage der Darstellung  
des  $\beta$ -Nitroalizarins endgültig gelöst wäre, und doch wurde gleich-  
zeitig eine weitere Methode zur Darstellung der  $\alpha$ -Verbindung bekannt,  
die nicht übergehen wollen, weil sich gerade an diesem Beispiel wieder

einmal die Entwicklung von Arbeitsmethoden in zeitlicher Reihenfolge gut übersehen läßt, weshalb wir sie auch im Zusammenhange wieder statt sie unter die einzelnen Nitrierungsmethoden einzureihen. Dabei ist das Ergebnis dieser letzten Methode theoretisch sicher nicht vorauszusetzen und bietet auch darum großes Interesse.

Geht man nämlich statt vom Borsäureester vom Arsensäureester Alizarins aus, so kommt man in der schwefelsauren Lösung glatt zum  $\alpha$ -Nitroalizarin.

Zur Nitrierung solcher Ester wird man im allgemeinen so verfahren, daß man ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit der notwendigen Menge Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure, Salpeter oder eines dieser Nitrates versetzt und später den gebildeten Arsensäurenitroalizarinester Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien wieder verseift.

Dieses Verfahren gestaltet sich danach etwa so: 10 kg Alizarin werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in diese Lösung 10 kg Ammoniumnitrat<sup>1</sup> eingebracht. Man kühlt nun stark ab, und läßt auch hier, indem die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen läßt, 3 Liter Salpetersäure von 42° B. einlaufen. Man läßt hierauf noch einige Stunden stehen, gibt kaltes Wasser, filtriert ab, löst den Niederschlag in Natronlauge, fällt ihn mit einem großen Überschufs von Schwefelsäure aus und kocht weiter, bis der Arsensäureester des  $\alpha$ -Nitroalizarins vollständig zersetzt ist, nämlich bedeutend beständiger als der Borsäureester im entsprechenden Verfahren. Die vollständige Zersetzung erkennt man daran, daß eine Probe in Natronlauge mit der schön violetten Farbe des  $\alpha$ -Nitroalizarins löslich wird. Der so abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert und gewaschen.

Ersetzt man auch in diesem Verfahren das Alizarin durch analoge Anthrachinonderivate, so erhält man ebenfalls in glatter Weise  $\alpha$ -Nitro-

### Salpeter und Schwefelsäure.

Die *dira necessitas* hat dahin geführt, daß alle Diazokörper jetzt aus Natriumnitrits und einer die salpetrige Säure aus ihm freimachenden Säure hergestellt werden. (Als Ausnahmefall kommt nur die Herstellung von Diazokörpern in Betracht, siehe Seite 520). Eine Übertragung des Verfahrens auf das Nitrieren, also die Verwendung von Natriumnitrat, Kaliumnitrat oder Ammoniumnitrat<sup>2</sup> und Zugabe von Schwefelsäure zum Freimachen der Salpetersäure aus ihnen hat bis heute nur im geringen Maße stattgefunden, obgleich sie in den Fällen, wo die Körper den Schwefelsäurezusatz vertragen bzw. ohne Zersetzung in Schwefelsäure löslich sind, oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Kieselgur (siehe beim „Sulfieren“) sehr leicht angewandt werden können, vielleicht häufig sehr angebracht wäre. Einen Vorzug gewährt das Verfahren stets, nämlich den, daß Salpetersäure allein, oder Salpetersäure mit salpetriger und sonstigen Zerfallsprodukten gemischt bei der flüssigen Säure doch fast immer der Fall ist, zur Anwendung kommt.

Sind Körper sehr schwer nitrierbar, so kann man auch so vorgehen:

<sup>1</sup> D. R.-P. 74598. — <sup>2</sup> D. R.-P. 81711.



sie mit der Schwefelsäure etwa auf  $100^{\circ}$  erwärmt und alsdann die Menge Salpeter zugiebt.

ist vielleicht öfters bei diesem Verfahren der Ersatz des Salpeters Äthylnitrat in Betracht zu ziehen, wie ihn z. B. THIELE und LOCHMANN in Nitrieren aliphatischer Amine warm empfohlen haben. Während es nur schwer und unvollständig mit Schwefelsäure umgesetzt, wenn ein sehr gutes Rührwerk angewendet wird, löst sich Äthylnitrat ganz in ihr auf, so daß schon allein hierdurch die Nitrierung eine sehr leichte wird.

ist die Methode der Salpeterverwendung durchaus nicht; so nitrierte LAND<sup>2</sup> Benzoesäure, indem er sie mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure in einer Reibschale mengte und ein diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zusetzte. Die Ausbeute soll eine gute sein, was der Benutzung der Methode von immer her hätte zum Vorteil gereichen sollen.

Verwendung von Salpeter und Schwefelsäure erhält man oft Isomere Körpern, die bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein

bekam HÜBNER<sup>3</sup> beim Eintragen von o-Chlorbenzoesäure in rauchende Salpetersäure neben der Mononitrochlorbenzoesäure ( $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{COOH}$ , 1, 4, 6) Dinitrochlorbenzoesäure. Nitriert man in schwefelsaurer Lösung,<sup>4</sup> so kann man ebenfalls zu einer Dinitrosäure, die aber mit ersterer isomer ist. Bearbeitet man vorteilhaft so, daß man zu der Lösung der o-Chlorbenzoesäure Schwefelsäure vorerst bei gewöhnlicher Temperatur die für die Bildung der Nitroverbindung notwendige Menge Kalisalpeter zufügt, alsdann bei dieser Temperatur das zur Bildung der Dinitroverbindung notwendige Kalisalpetergemisch einträgt und durch Erwärmen die Reaktion beendet. Man z. B. 62,6 kg o-Chlorbenzoesäure in 400 kg Schwefelsäuremonohydrat gibt dazu unter Rühren bei  $15-20^{\circ}$  44,4 kg Kalisalpeter ein. Die Masse wird zum Schluß dick, indem sich die entstandene Monochlornitrosäure (1, 4, 6) zum Teil abscheidet. Man erwärmt nun auf  $70-75^{\circ}$ , das Nitroprodukt in Lösung geht, und giebt wiederum 44,4 kg Kalisalpeter zur Bildung der Dinitrosäure zu. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man einige Zeit auf  $90-100^{\circ}$  und alsdann die wieder dick gewordene Masse in 800 kg Eiswasser eingetragen, worauf sich die Dinitrosäure vollständig abscheidet.

Beim direkten Nitrieren des Phenols hörten wir schon Seite 747, und daß das Nitrieren von Phenolsulfosäure glatt zu o-Nitrophenol führt. Wir kommen wir zur Gewinnung von p-Nitrophenol, für welchen Zweck Phenol in Form eines Säureesters in folgender merkwürdigen Art Verarbeitet wird.

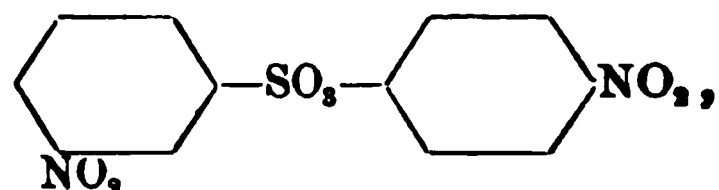
LAPARELLI<sup>5</sup> hat bereits gefunden, daß man ausschließlich Paranitrophenol erhält, wenn man Phenol mit Benzolsulfochlorid vereinigt, und dann Benzolsulfosäurephenylester nitriert. Verseifen mit kaustischem Alkali erhält man das p-Nitrophenol rein und außerdem Benzolsulfosäure. Das

<sup>2</sup> Z. 288. 287. — <sup>3</sup> Ann. 91. 187. — <sup>4</sup> Ann. 201. 195.  
R.-P. 106510. — <sup>5</sup> Gazzetta chimica 11. 76.



Verfahren blieb technisch unverwertbar, weil die Verseifung des kaustischen Alkali erst bei so hoher Temperatur erfolgt, daß Zersetzen eintreten, und auch das Benzolsulfochlorid einen zu großen Verlust im Verhältnis zur wiedergewonnenen Benzolsulfosäure hat.

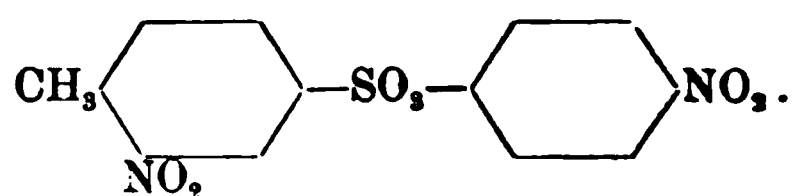
Doch kommt man auf Grundlage der SCHIAPARELL'schen Beobachtungen zu dem Ziele, wenn man statt des Mononitroderivats ein Dinitroderivat<sup>1</sup> erzeugt. Bei der Nitrierung entsteht dann der Nitrobenzolsulfosäurephenylester, ein Körper von der Formel



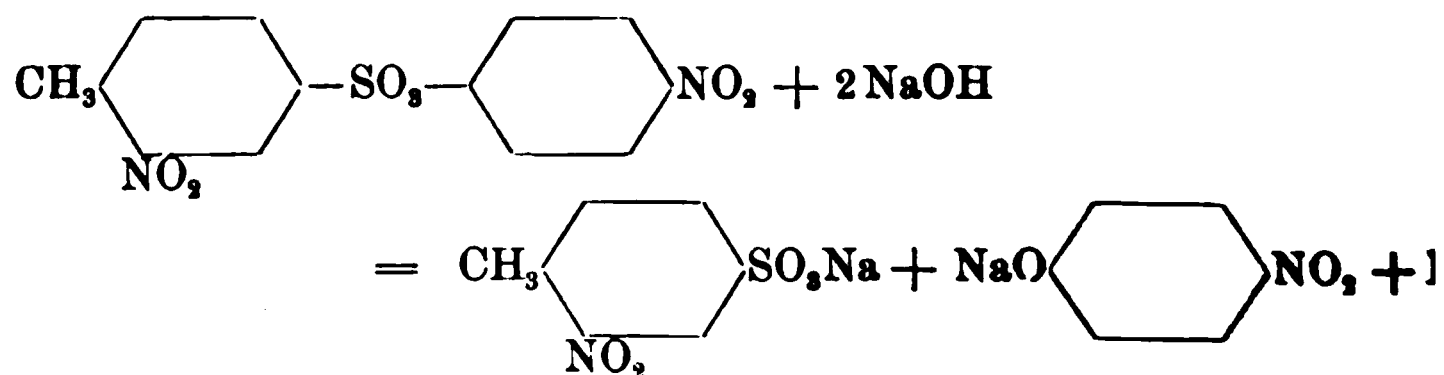
der sich so leicht verseifen läßt, daß er schon bei Wasserbadtemperatur mit kaustischem Alkali in sehr verdünnter Lösung in seine Komponenten zerfällt. Die Ausbeute an p-Nitrophenol und Nitrobenzolsulfosäure ist theoretisch.

Daraufhin gestaltet sich das Verfahren im großen etwa folgendermaßen: In einem gußeisernen Dampfkocher löst man 100 kg Phenol in einer Mischung von 42 kg Ätznatron in 1000 Liter Wasser. Man leitet Dampf ein und fügt allmählich 210 kg p-Toluolsulfochlorid zu. Man ist also nicht an Benzolsulfochlorid gebunden, sondern kann auch Homologe verwenden. Dann setzt man das Erwärmen fort, bis die Zersetzung des flüssigen Sulfochlorids beendet ist. Nach dem Abkühlen trennt man den gebildeten Ester<sup>2</sup> von der Mutterlauge, wäscht ihn mit viel Wasser und trocknet.

100 kg des feingepulverten Paratoluolsulfosäurephenylesters und 100 kg Kaliumnitrat werden nun mit einander gemischt, und dazu 1000 kg p-Nitrobenzolsulfosäure von 66° B. gegeben. Unter beständigem Rühren wird die Mischung auf 10—25° gehalten. Nach beendeter Reaktion trennt man das feste Nitroderivat vom Flüssigen, wäscht mit Wasser und trocknet. Man erhält so schließlich das Dinitroderivat



100 kg dieses Dinitrotoluolsulfosäurephenylesters werden in einer Lösung von 30 kg Ätznatron suspendiert, und auf etwa 100° bis zur Auflösung erhitzt. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung



man erhält somit nitrotoluolsulfosaures Natrium und p-Nitrophenol

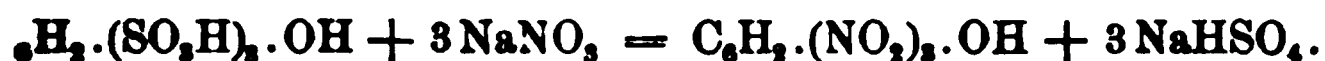
<sup>1</sup> D. R.-P. 91314. — <sup>2</sup> B. 19. 1833.

ist die Darstellung des Trinitrophenols, also der Pikrinsäure, eine  
igere geworden, seitdem man auch hier, wie schon öfters erwähnt  
vom Phenol von seinen Sulfosäuren ausgegangen ist.

und EISERMANN<sup>1</sup> hatten schon die Darstellung auf diesem Wege

Vor ihren Versuchen war sie durch Einwirkung von hochkonzentrierte Salpetersäure auf Phenol bei lange andauernder Temperaturerhöhung worden. Dieses Verfahren mußte daher an mannigfachen Übeln leiden. Die starke Salpetersäure wirkte bei der hohen Temperatur, selbstverständlich ist, nicht nur nitrierend, sondern auch oxydiert das Phenol, so daß die Ausbeute an Pikrinsäure nie mehr als  $\frac{1}{10}$  betrug. Außerdem wirkten die auftretenden nitrosen Dämpfe schädlich auf die Umgebung.

Zur Abhilfe dieser Übelstände erhitzen sie nun zuerst Phenol mit einer kleinen Menge übersteigender Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen Gefäßen auf etwa 100—110°. Die auf diesem Wege erhaltene Phenoltrisulfosäure wird alsdann mit der entsprechenden Menge Natron in Gegenwart des Überschusses an Schwefelsäure versetzt, wonach bei 100° die Umsetzung der Sulfosäure in Pikrinsäure unter Natriumabgang glatt von statten geht.

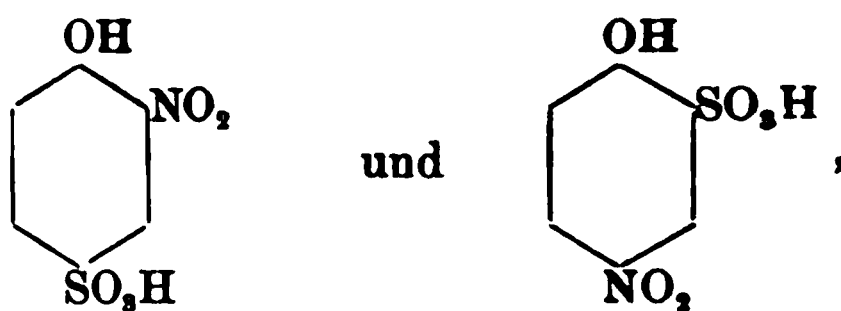


Imwandlung der Phenoltrisulfosäure bedarf es also nach ARCHEMANN lediglich des Zusatzes von Salpeter ohne Anwendung von freier Salpetersäure. Auf diese Weise wird nach ihnen die Bildung und das Vorhandensein freier Salpetersäure ausgeschlossen, und somit deren oxydierende Wirkung vermieden. Ob diese theoretische Deutung zutreffend ist, wollen wir nicht festgestellt sein lassen, da nicht recht einzusehen ist, weshalb ihr zunahe gar kein Überschuß an Mineralsäure vorhanden ist, überhaupt die Sulfogruppen wieder abgespalten werden. Man erzielt nach diesem Verfahren eine bedeutend höhere Ausbeute an Pikrinsäure, man gewinnt ungefähr 180% rohe Pikrinsäure, welche bei richtig geleiteter Destillation eine etwa 150—155% betragende Menge reiner Pikrinsäure ergibt. Es handelt sich hier also um eine Art von gemeinsamem Sulfieren und Nitrieren.

Weit genauer hat dann nicht viel später KÖHLER<sup>2</sup> dieses untergeordnete gefundene, was sich seinerseits vielleicht wieder beim Nitrieren auf Oxysäuren, wie Salicylsäure u. s. w., und andere Phenolarten übertragen läßt, wenn auch bei den alsdann zu erwartenden Isomerieverhältnissen andere sein müssen, da hier im Ausgangspunkt bereits zwei Stellen am Ringe besetzt sind.

Phenol lassen sich bei Gegenwart von überschüssiger konzentrierter Salpetersäure (oder anderen Kondensationsmitteln) drei Wasserstoffatome nach und nach durch Sulfo- und Nitrogruppen ersetzen. Man erhält auf diese Weise quantitativ o-Nitrophenol-p-sulfosäure sowie p-Nitrophenol-o-sulfosäure,

<sup>1</sup> -P. 51321. — <sup>2</sup> D. R.-P. 67074.



Dinitrophenol-o- und p-sulfosäure,

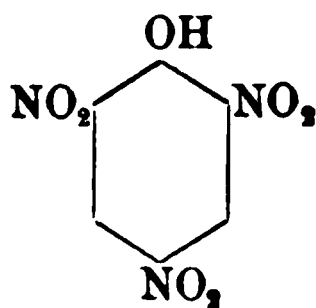


und Nitrophenoldisulfosäure. Geht man von der o-Phenolsulfosäure bekommt man infolge teilweiser Umlagerung der Sulfogruppe Gemische Nitroverbindungen der o- und p-Phenolsulfosäure.

Die Darstellung dieser Körper erläutert er durch Vorschriften der Art:

100 Teile Phenol werden durch Erwärmen in 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 80° in Phenolsulfosäure übergeführt. Hierauf wird nacheinander in Nitro- und Dinitrophenolsulfosäure umgewandelt, indem zur Darstellung der letzteren in die anfangs gekühlte Lösung 10 (2 Mol.) trockenen gepulverten Chilisalpeter in kleinen Portionen eingetragen wird. Hierbei läßt man die Temperatur allmählich bis 100° steigen. Wenn gelöst ist, wird langsam auf 140° erhitzt. Jetzt verdünnt man mit Wasser und giebt zu der heißen Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion. Durch Filtrieren wird die Lösung des Calciumsalzes der Sulfosäure abgetrennt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Phenolsulfosäure ausscheidet.

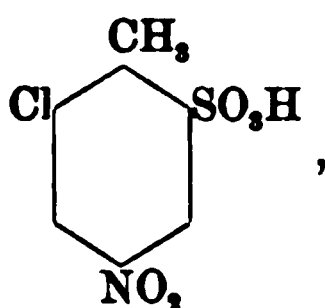
Zur Darstellung von Pikrinsäure



werden 100 Teile Phenol, welche auf die angegebene Art in Dinitrophenolsulfosäure übergeführt sind, mit 320 Teilen Wasser verdünnt, und in dieser 80—90° heiße Lösung werden 148 Teile Chilisalpeter eingetragen. Die Mischung wird ca. 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Schwefelsäure von der Pikrinsäure und dem ausgeschiedenen Natriumsulfat und entfernt letzteres durch Auslaugen mit Wasser. Auch hier wird durch das nachträgliche Erwärmen die Sulfogruppe gleich wieder abgespalten. Hier gelangt somit Salpetersäure in statu nascendi in Gegenwart von sozusagen verdünnter Salpetersäure in statu nascendi, zur Anwendung.

Derartiges gleichzeitiges Sulfieren und Nitrieren ist nun durch

8 Phenol beschränkt, sondern SCHRAUBE und ROMIG<sup>1</sup> kamen zur m-Toluolsulfosäure



100 Gewichtsteile m-Chlortoluol unter Kühlung durch Eiswasser in Schwefelsäure von 23% Anhydridgehalt eintragen, wobei die Temperatur entstandenen Lösung nicht über 10° stieg. Sobald das Chlorverlaufen war, wurde auf 50° erwärmt, bis eine Probe der Lösung sich in Wasser löste. Nachdem nun wieder abgekühlt war, liefen 75,4 Teile reine (spez. Gew. 1,442), gemischt mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, bei 20—25° zu. Nach weiterem 24stündigen Rühren eine gelb gefärbte, durch teilweise Krystallisation der gebildeten Nitrosulfosäure dick gewordene Lösung in Eiswasser eingetragen, die Lösung mit Bariumkarbonat neutralisiert und das Filtrat zur Trocknung eingedampft. Das Bariumsalz der m-Chlor-p-nitrotoluolsulfosäure krystallisiert je nach Konzentration der Lösung in schwach gelbbraun Blättchen oder Nadeln. Zur Reinigung wurde es mehrfach aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisiert. o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd — die Darstellung der Paraverbindung MANN haben wir bereits kennen gelernt — kommt man nach DEN und EINHORN<sup>2</sup> so, daß man in eine gut gekühlte Lösung von 100 g m-Chlorbenzaldehyd unter fortwährendem Rühren einfließen läßt. Man hält man die Temperatur des Nitriergemisches unter 0°. Einige Stunden nach beendeter Reaktion gießt man auf Eis, wodurch der gebildete o-chlorbenzaldehyd krystallinisch ausgeschieden wird.

Man trägt Oxazobenzolsulfosäure<sup>3</sup> in Schwefelsäure von 66° B., trägt Kalisalpeter unter gutem Rühren bei 10—20° ein, setzt das noch zwei Stunden fort und gießt alsdann in Wasser, so scheidet quantitativ Ausbeute die Nitrooxazobenzolsulfosäure aus.

BAEYER<sup>4</sup> löst man 1 Teil Oxindol in nicht zu großen Mengen konzentrierter Schwefelsäure und fügt die berechnete Menge Kalisalpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgetrennten Flüssigkeit hinzu, gießt die Flüssigkeit auf Eis, worauf sich Nitrooxindol krystallinisch ausscheidet.

Anwendung von Bariumnitrat statt Kaliumnitrat finden wir in folgender Weise<sup>5</sup> beschrieben, welches zur Nitrierung von Sulfosalicylsäure vorzuziehen ist: 8 Teile dieser Säure in 90—100 Teilen Wasser zu lösen, und hierzu konzentrierte Schwefelsäure zu geben. Zu dieser Flüssigkeit läßt man allmählich unter Umrühren eine auf 40—50° erwärmte Lösung von 10 Teilen Bariumnitrat in 450 Teilen Wasser zufließen. Nach 30stün-

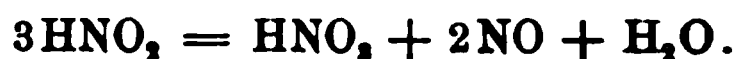
1. 579. — <sup>2</sup> Ann. 262. 136. — <sup>3</sup> D. R.-P. 61571 und B. 26. 1875.  
2. 1813. — <sup>5</sup> D. R.-P. 15117.

digem Stehen der Mischung an einem warmen Ort wird vom Barium abfiltriert. Durch Zugabe von Chlorbariumlösung zum Filtrat scheidet sodann die Nitrosulfosalicylsäure in Form ihres sehr schwer löslichen Bariumsalzes ab. Die freie Säure ist im Wasser so leicht löslich, daß sie schwer krystallisiert. Hier gelangt also ebenfalls verdünnte Salpetersäure sozusagen in statu nascendi zur Anwendung.

SEITZ<sup>1</sup> kam zu einer Dinitroverbindung des  $\beta$ -Naphtochinaldins, das trockene salpetersaure Salz der Base in konzentrierte Schwefelsäure löste. Sie war von denjenigen verschieden, welche er durch Einwirkung von Salpetersäure auf die freie Base erhielt. Ausführliches über das Nitrieren von Amidobasen in Form ihrer salpetersauren Salze hören wir auf Seite 757.

### Salpetrige Säure.

Die nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure kann nur darauf beruhen, daß ein Teil der salpetrigen Säure auf einen anderen Teil oxydierend wirkt und ihn in Salpetersäure überführt, etwa der Gleichung entsprechend:



Mit ihrer Hilfe hat man auch in Äther gelöste Körper in Schüttelapparat zu nitrieren versucht, wie wir weiterhin finden.

Vielleicht werden die Resultate weit besser, und wird die Methode durch weit allgemeinerer Anwendung fähig, wenn man dem einen Teil salpetrigen Säure die Mühe abnimmt, den anderen zu oxydieren, indem man z. B. in Gegenwart von Arsensäure (siehe Seite 692) arbeitet. Die Methode an sich bietet ja das besondere, daß man mit ihrer Hilfe Salpetersäure in statu nascendi — in anderem Sinne, als wenn man sie aus ihren Salzen durch Schwefelsäure freimacht — zur Einwirkung gelangen lassen kann.

Wenn die Darstellung der Mononitroalizarin- $\alpha$ - und  $\beta$ -monosulfonate z. B. dadurch gelingt, daß man die zugehörigen Sulfosäuren in Schwefelsäure löst, und Nitriersäure zufließen läßt, so verläuft die Nitrierung beider doch bedeutend glatter, wenn man salpetrige Säure, sei es als freie Säure, sei es in Form ihrer Salze, im letzteren Falle bei Gegenwart einer kleinen Menge Salpetersäure, an Stelle der Salpetersäure zur Anwendung bringt.

Man löst z. B. 50 Teile des sauren Natriumsalzes der Alizarin- $\beta$ -monosulfosäure unter gelindem Erwärmen in 100 Teilen Wasser, gießt zu Lösung 200 Teile Eisessig und in die auf 40° abgekühlte Mischung fortwährendem Umrühren 25 Teile Natriumnitrit.

Die Nitrierung geht sofort vor sich und die Masse wird mit dem Fortschreiten derselben immer dicker, die Farbe immer dunkler. Sie ist braun, wenn eine herausgenommene Probe in Wasser auf Zusatz von Natriumcarbonat keine klare Lösung mehr giebt, sondern einen tiefbraunroten Niederschlag liefert, welcher das neutrale Natriumsalz der Mononitroalizarin- $\beta$ -monosulfosäure ist, liefert. Das Nitriergemisch wird zur Isolierung der Nitroverbindung in Wasser gegossen und ausgesalzen.

<sup>1</sup> B. 22. 257. — <sup>2</sup> D. R.-P. 50708.

ausführlich sind wir durch DENINGER<sup>1</sup> über die besondere Brauchsalpetrigen Säure zum Nitrieren der Salicylsäure unterrichtet. Ist in der Beziehung mit, daß durch Nitrieren von Salicylsäure mit vorwiegend die asymmetrische Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt neben geringen Mengen der isomeren Säure vom Schmelzpunkt erhalten werden. Sein Verfahren, welches in der Verwendung der Säure besteht, liefert aber je nach den Bedingungen die eine Säure ohne nennenswerte Beimengung von Isomeren und mit besseren Ausbeuten. Auch für Paraoxybenzoesäure ist es nach

zu sehen, da die betreffende Nitrosäure  $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH(1) \\ \text{---} NO_2(3) \\ \searrow OH(4) \end{matrix}$  in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, während beim Nitrieren mit Salpetersäure bei gleicher Ausbeute auch leicht Dinitrosäure entsteht.

**Herstellung der  $\alpha$ -m-Nitrosalicylsäure**  $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH(1) \\ \text{---} OH(2) \\ \searrow NO_2(5) \end{matrix}$  werden 100 g

mit 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser verrührt, und hierzu 1 Liter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,52, welche nicht über 15° darf, gegeben. Während des Eintragens rührt man tüchtig. Nach dem Abkühlen wird auf 50° erwärmt, dann noch einige Stunden stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, worauf man auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die Krystalle ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser hat man 85 g Nitrosäure.

**Herstellung von  $\nu$ -m-Salicylsäure**  $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH(1) \\ \text{---} OH(2) \\ \searrow NO_2(3) \end{matrix}$  werden 100 g

mit 170 g Natriumnitrit und 150 g Wasser gemischt. Hierzu rasch 1 Teil Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,52 von 60°. Wegen der heftigen Reaktion muß man ein entsprechend großes Gefäß wählen, bis die Masse hierauf noch nicht rot geworden, so setzt man sofort 10 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu. Die Reaktion muß rasch und unter einem guten Zug ausgeführt werden. Steigt die Temperatur sehr rasch, so erhält man größere Mengen der  $\alpha$ -Nitrosäure. Sobald gut, das Gefäß auf ein kochendes Wasserbad zu setzen, ehe die Schwefelsäure zugefügt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, im Wasser mit Tierkohle längere Zeit gekocht, um das entstandene o-Nitro zu verjagen. Ausbeute 70—80 g an Nitrosäure.

**Herstellung der m-Nitro-p-oxybenzoesäure**  $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow COOH(1) \\ \text{---} NO_2(3) \\ \searrow OH(4) \end{matrix}$  werden

Oxybenzoesäure mit 200 g Nitrit und 200 g Wasser gemischt. Setzt man einen Liter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,52) von ca. 40° langsam auf dem Wasserbade. Da die Parastelle schon besetzt ist, ist die Entstehung einer isomeren Säure nicht zu fürchten. Man kann nach dem Freimachen der salpetrigen Säure auch kalte Schwefelsäure einen Tag stehen lassen ohne zu erwärmen. Die Ausbeute beträgt nach zweimaligem Umkrystallisieren des Abgeschiedenen aus Wasser 120 g, d. h. 132% der angewandten Oxybenzoesäure.

GOLDSCHMIDT<sup>1</sup> nitrierte Pyren in der Hoffnung, Isomere der Nitroprodukte zu erhalten, so, daß er den in Äther gelösten reinen wasserstoff über eine mäßig konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure einliß. Er erhielt aber nur bereits bekanntes Dinitropyren neben wenig Verbindung.

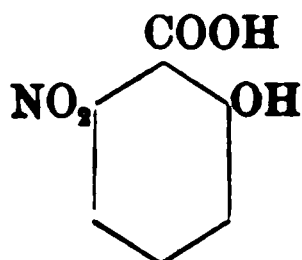
FITTICA<sup>2</sup> nitrierte, um zur vierten (!) Nitrobenzoesäure zu kommen Benzoessäure so, daß er 1 Mol. derselben in wasser- und alkoholfreier löste und die mit 1 Mol. Äthylnitrat vermischte Lösung in konzentrierte nicht rauchende Schwefelsäure eintröpfeln ließ. Hinsichtlich seiner Nitrobenzoesäure zeigte sich dann bekanntlich, daß er irgend ein ungemischtes Gemisch von Nitrobenzoesäuren für rein und No. 4 erklärt hatte. Es fand sich auch viel Nitrobenzoesäureester u. s. w. Auf dieselbe Art nitrierte Benzaldehyd.

Auf das Äthylnitrat als Nitrierungsmittel kommen wir noch bei Amiden zurück.

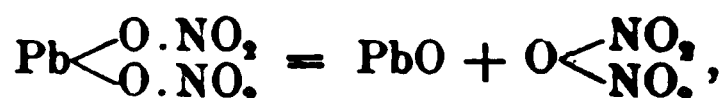
### Nitrieren mit Dämpfen von Salpetersäureanhydrid. (?)

Schließlich ist noch als ein Nitrierverfahren von ziemlich allgemeiner Brauchbarkeit die Methode anzuführen, den zu nitrierenden Körper in Eisessig zu lösen und in die Lösung die beim Erhitzen von Bleinitrat stehenden Dämpfe einzuleiten.

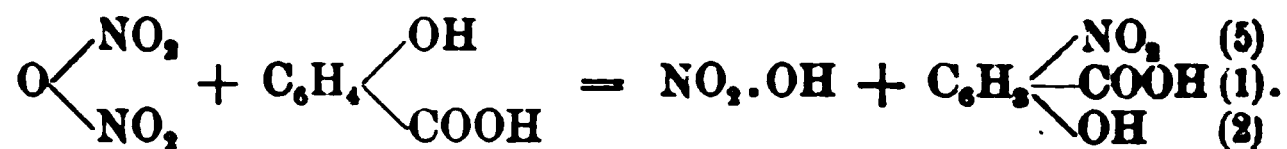
So erhielt HÜBNER<sup>3</sup> die 5-Nitrosalicylsäure



fast ausschließlich, als er in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig die Dämpfe, welche getrocknetes Bleinitrat beim Erhitzen liefert,



(die nach ihm hauptsächlich Salpetersäureanhydrid sein sollen), leitete lange sie noch absorbiert wurden. Die Umsetzung soll dabei folgendermaßen verlaufen:



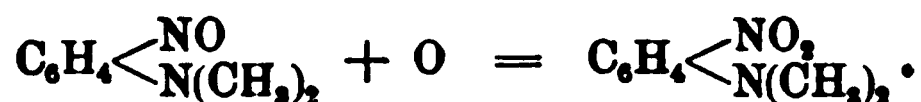
### Nitrieren durch Oxydation von Nitrosokörpern.

Ein weiteres Allgemeinverfahren zur Gewinnung von Nitrokörpern ist die Oxydation von Nitrosokörpern, weil sie ebenfalls Nitrokörper liefern.

<sup>1</sup> M. Ch. 2. 580. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 17. 189. — <sup>3</sup> Ann. 195. 7.



SCHRAUBE<sup>1</sup> Nitrosodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung kalium und mit einer solchen von Kaliumpermanganat



er kam er zum Nitrodimethylanilin, welches er aus den Lösungen extrahierte. Da das Nitrodimethylanilin sich nur schwer mit Wasser auflöst, empfiehlt WURSTER,<sup>2</sup> der die Methode mit Kalium wiederholte, die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne zu bringen und dann mit Benzol auszuziehen.

### Nitrieren von Aminbasen.

Die Nitrierung von Aminbasen ist, wie im vorangehenden häufig erwähnt, direkt nicht möglich, weil die Salpetersäure neben einer nitrierenden Wirkung zugleich die Amidogruppen oxydiert, man also gar nicht ohne weiteres zu Nitroamiden kommen kann. Man geht deshalb für die Nitrierung der Amide zuerst das jetzt bereits aller Art übertragene Verfahren ausgebildet, statt von ihnen von den nahestehenden Derivaten auszugehen, in denen das eine oder zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe durch geeignete Reste irgendwelcher Art vertreten sind. Dieses ermöglicht alsdann die Nitrierung, indem die nitrierenden Amidogruppen nunmehr der Oxydationswirkung der Salpetersäure ausgesetzt werden.

Die Gegenwart eines Überschusses von Schwefelsäure.

Man kann demgemäss, aber hinsichtlich des Erfolges durchaus nicht am besten, gestalten sich das Nitrieren jener Amide, bei denen schon die Gegenwart eines sehr grossen Überschusses von Schwefelsäure die Amidogruppe der Oxydation genügend schützt. Die Amide kommen hier also nur in Form stark schwefelsaurer Salze zur Verwendung. Bisher scheint es nicht zu sein, ob der Schutz in manchen dieser Fälle ausreicht, und nur in Gegenwart von so viel Schwefelsäure nitriert wird, wie ein saures schwefelsaures Salz in der Lösung vorhanden ist. An niedriger Temperatur muß natürlich mithelfen, die Oxydationswirkung der Salpetersäure hintanzuhalten.

Wie NÖLTING und STOECKLIN<sup>3</sup> angegeben haben, der Lösung von Schwefelsäure etwas Harnstoff zur Zerstörung von etwa während der Nitration sich bildender salpetriger Säure zuzusetzen. Er verbessert die Produkte, und die Produkte sind reiner, denn jede Spur salpetrige Säure ist eine Veranlassung zur Entstehung von Diazokörpern. In manchen Fällen mag es gut sein, zur stark schwefelsauren Lösung als Nitrierungsmittel Salpetersäure oder salpetersaures Kalium, sondern salpetersaures Kaliumnitrat) zu setzen. Ein Beispiel für dessen Verwendung finden wir in den Jahren 1870 und 1876.

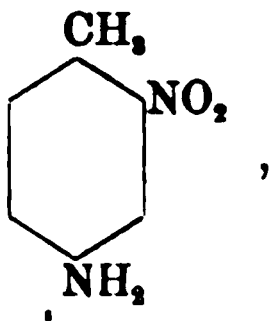
10. — <sup>2</sup> B. 12. 529. — <sup>3</sup> B. 24. 566.

Die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung pflegt hauptsächlich Verbindungen zu liefern, während aus acetylierten oder benzylierten Paratoluidinen eher Ortho- und Paraverbindungen erhältlich sind. Nach NÖLDE<sup>1</sup> sollte man beim Nitrieren von Aminen in Gegenwart von Schwefelsäure sogar ausschließlich Metaderivate erhalten. Spätere Erfahrungen lehrten jedoch, daß sich bei diesem Verfahren wohl stets viel von der Ortho-Verbindung, aber nicht immer diese ausschließlich bildet.

Wird Paratoluidin



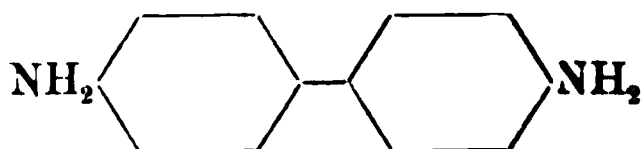
in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so erhält man zwei Isomere, eines vom Schmelzpunkt 114°, das andere vom Schmelzpunkt 78°. Erhöht man aber die Menge der Schwefelsäure auf das 15–20fache, so entsteht nur das letztere vom Schmelzpunkt 78°



in welchem die Nitro- zur Amidogruppe in der Metastellung steht.

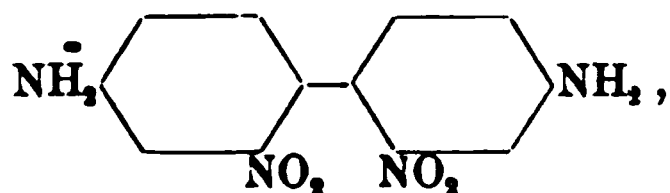
Man löst dazu 100 g Paratoluidin<sup>2</sup> in 2000 g Schwefelsäure und kühlt diese Lösung, welche sich in einem dickwandigen Filtriertrichter findet, in einer Mischung von Eis und Kochsalz bis unter 0° ab, und nun langsam aus dem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren eine Mischung von 75 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) in 300 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) einfließen. Die Temperatur darf dabei höchstens einige Grade über 0° steigen, und je niedriger sie gehalten wird, um so reiner fällt das Produkt aus. Nach dem Einfließen aller Säure läßt man einige Zeit stehen und gießt dann langsam in 5–6 Liter mit Eis gekühltes Wasser, wo das Gemisch sich nicht über 25° erwärmen soll. Nach der Filtration von Verunreinigungen verdünnt man auf 15–20 Liter und sättigt die Flüssigkeit mit trockener Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur wiederum so niedrig wie möglich zu halten. Natronlauge statt Soda verursacht eine zu bedeutende Wärmeentwicklung. Den entstandenen Niederschlag bringt man auf ein Tuchfilter und presst ihn ab. Aus 100 g Paratoluidin werden so wenigstens 100 g einmal aus Alkohol umkrystallisiertes 4-nitro-2-toluidin vom Schmelzpunkt 78° erhalten.

Nach TÄUBER<sup>3</sup> trägt man 28,2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) reines Benzidinsulfat



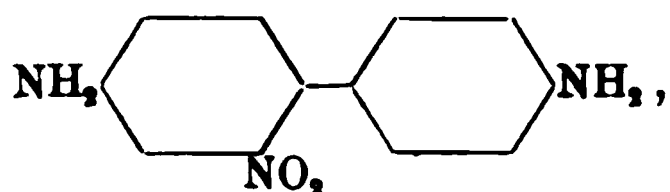
<sup>1</sup> B. 17. 561. — <sup>2</sup> B. 17. 263. — <sup>3</sup> B. 23. 795.

in 300 g destillierte Schwefelsäure ein. Tritt keine voll-  
 ein, so führt man dieselbe durch Erwärmen auf 50—60°  
 t dann die klare Lösung wieder auf 10—20° ab. Weiter-  
 ung nicht getrieben werden, da dann wieder Benzidinsulfat  
 rd, das sich der Reaktion entziehen würde. Nun trägt man  
 ger Temperatur 20,2 g ( $\frac{2}{10}$  Mol.) Kalisalpeter ein und rührt  
 Eintragen noch einige Stunden um. Man gießt dann die  
 in die dreifache Menge Wasser, filtriert von dem ausgeschie-  
 en Niederschlage, welcher bei gut geleiteter Reaktion nur  
 , ab und übersättigt das Filtrat mit Soda oder Ammoniak.  
 bräunlichgelben Niederschlag löst man in heißer verdünnter  
 die Lösung mit Tierkohle und fällt dann wieder die Nitro-  
 iak. Die so gewonnene Base, das m-Dinitrobenzidin



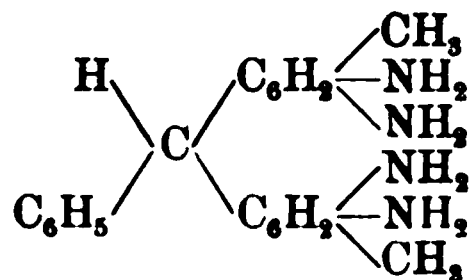
und wiederholt aus Alkohol krystallisiert. Erst erhält man  
 krystallinische Ausscheidungen, später erscheinen gelbe Blätter,  
 kt bei 214° liegt und durch weiteres Umkrystallisieren nicht  
 wird.

n bei der Nitrierung des Benzidins in der beschriebenen  
 älfte Kalisalpeter an, so scheidet sich aus dem verdünnten  
 t beim Erkalten ein krystallisiertes Salz aus. Dieses in sehr  
 entstehende Salz ist das schwefelsaure Mononitrobenzidin



; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter An-  
 erkohle rein erhalten wird.

Schutze der Schwefelsäure kann man selbst Leukobasen, die  
 a sehr reich sind, nitrieren. Löst man nämlich 10 kg Sulfat  
 olylphenylmethans<sup>1</sup>



n Menge Schwefelsäure von 66° B. auf, und versetzt bei  
 kg Nitriersäure, bestehend aus einer Mischung von 2 Teilen  
 n 66° B. und 1 Teil Salpetersäure von 44° B., so wird die  
 n Mononitroprodukt übergeführt. Aus der mit Wasser ver-  
 nsmasse fällt man die Nitroleukobase, das Nitrotetramido-

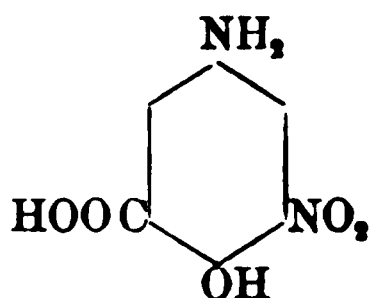
ditolylmethan, durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in verdünnten Säuren, Filtrieren und erneutes Ausfällen der Lösungen mit Alkalien.

Auch manche Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphthylamins können in konzentrierter Schwefelsäure nitriert werden. So trägt IMMERHEUSER<sup>1</sup>  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure in 220 kg konzentrierte Schwefelsäure ein und unter Kühlung eine Mischung von 11,2 kg Salpetersäure (spez. Gew. bis 1,51) und 45 kg konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach 12 Stunden in Wasser gegossen, wodurch die Nitro- $\beta$ -naphthylamin- $\alpha$ -sulfosäure entsteht, man am besten in Form ihres gut krystallisierenden Ammoniumsalzes.

Wir begegnen der Nitrierung von Amidoderivaten in Gegenwart grossen Überschusses von Schwefelsäure noch weiterhin beim Guanidinamidobenzylidenanilin und beim Dimethylamidobenzaldehyd.

Der grosse Einfluss von Nachbargruppen zeigt sich auch auf diese Weise. So kommen wir jetzt zu einem Fall, bei dem die Amidogruppe einer Hydroxylgruppe völlig durch Salpetersäure zerstört wird, ihr an dieser Art des Nitrierens widersteht, wenn neben ihr ausser dem Hydroxyl noch eine Karboxylgruppe sich am Ring befindet.

p-Amidophenol wird nämlich durch wässrige Salpetersäure mit grosser Leichtigkeit zu Chinon oxydiert, ohne dass Nitrierung stattfindet, und eine Änderung der Bedingungen führt nicht zum Ziele. Dagegen wird die Karbonsäure des Amidophenols, das ist die Paraamidosalicylsäure, in Salpeterschwefelsäure quantitativ in ein Nitroderivat übergeführt. Die Constitution dieser Säure ist:



Dazu verfährt man folgender Art.<sup>2</sup> Man löst 77 kg freie Amidobenzoessäure in 350 kg 66 grädiger Schwefelsäure, kühlt die Mischung auf 0—5°, und trägt langsam und unter guter Kühlung 110 kg einer 20% HNO<sub>3</sub> enthaltenden Salpeterschwefelsäure ein. Nachdem alle Salpetersäure eingelaufen ist, lässt man die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf 15° steigen, und verdünnt dann rasch mit Eis. Hierbei scheidet sich die Nitrosäure nahezu vollständig aus, während etwa unveränderte Amidobenzoessäure als Sulfat gelöst bleibt. Sie wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Diese Amidonitrooxybenzoessäure schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Auch bei dieser Art des Nitrierens kann in Rücksicht auf die störende Kraft der Schwefelsäure bei höherer Temperatur, da die Säure bei der Nitrierung des Körpers im sich anschließenden Falle erst seine Salze bilden soll, die Schutzwirkung der Borsäure herangezogen werden, ohne spätere Nitrieren zu hindern.

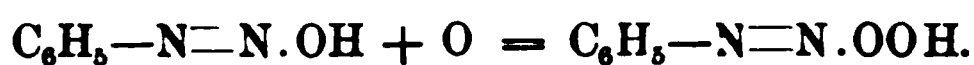
Die Diamidoanthrachinone lassen sich z. B. leicht in Sulfosäuren überführen, welche aber wenig brauchbare Farbstoffe sind, jedoch durch Nitrieren

<sup>1</sup> D. R.-P. 57023. — <sup>2</sup> D. R.-P. 85989.

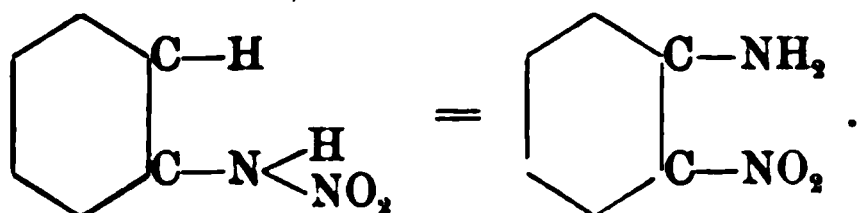
Farbstoffe übergehen, die auch zugleich ihrerseits Ausgangsmaterialere Farbstoffe sein können. Für das spätere Nitrieren werden 5-Diamidoanthrachinon<sup>1</sup> mit 10 kg entwässelter Borsäure ge- 00 kg Schwefelsäuremonohydrat eingetragen. Zu dieser Schmelze : Oleum von 40% SO<sub>3</sub>-Gehalt gegeben, worauf die Mischung etwa 115° erwärmt wird, bis eine Probe in Wasser völlig ie erkaltete Schmelze wird unter guter Kühlung und stetem 6,5 kg wasserfreier Salpeterschwefelsäure von 85% HNO<sub>3</sub>- also wohl aus einem Gemisch stärkster Salpetersäure mit der Menge rauchender Schwefelsäure besteht — versetzt, wobei r unter +10° gehalten wird. Nach etwa zwölfstündigem n bei gewöhnlicher Temperatur wird das Produkt in Eiswasser der entstandene Nitrokörper mit Chlorkalium oder Kochsalz ofiltriert, gewaschen und getrocknet. Ganz entsprechend ver- 1,3- und 1,8-Diamidoanthrachinonsulfosäuren.

#### Anwendung der Nitrate von Amidoverbindungen zum Nitrieren.

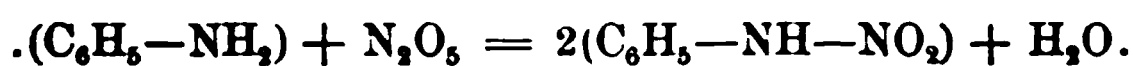
1 nun zur Gewinnung nitrierter Amidoverbindungen aus ihren Salzen über, die ebenso auf aromatische wie aliphatische lbar ist. Die Aufklärung des theoretischen Zusammenhanges ethode, die sie erst allgemein anwendbar gemacht hat, ver- AMBERGER.<sup>2</sup> Bei seinen Versuchen über die Oxydation des ar er auf eine Verbindung gestoßen, die er anfangs Diazobenzol-



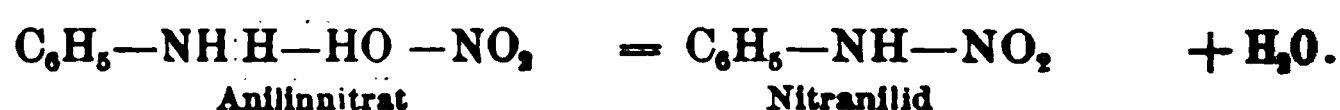
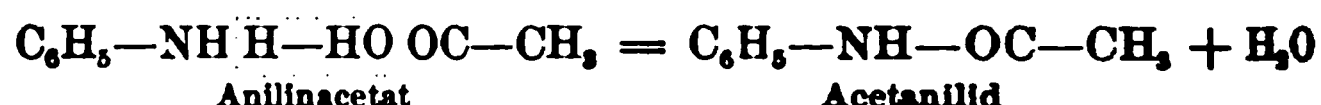
tersuchung des Körpers lehrte aber, daß ihm nicht diese Kon- mt, sondern daß er Phenylnitramin  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}.\text{NO}_2$  ist. Das ist also das vierte mögliche Nitroanilin, nämlich das, inasserstoffatom der Amidogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt egen Mineralsäuren<sup>3</sup> sehr empfindlich, und lagert sich beim men zu Nitroanilin um, und zwar entsteht in überwiegender troanilin neben wenig Paranitroanilin.



ortsetzung seiner Untersuchung fand er, daß das Salpetersäure- allgemein anwendbares Mittel ist, um aromatische Basen in pe zu nitrieren, um zu den von ihm anfangs „Diazosäuren“ indungen zu kommen, fand also diesen Ersatz für das ursprüng- isverfahren der Diazoverbindungen.



Doch wird dieser Nitrierprozeß von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet, und erhält man außer dem Hauptprodukt zahlreiche Nebenprodukte, weshalb wir nicht näher auf ihn eingehen. Die weitere Bearbeitung mit dem Gegenstande führte ihn dann zur Erkenntnis, daß die Nitrierung der Amidokörper überhaupt in zwei Phasen verläuft, deren erste der Einbau der Nitrogruppe in die Seitenkette, deren zweite der Transport der Nitrogruppe in den Kern ist. Den Beweis hierfür führte er dadurch, daß er zeigte, daß die Nitrate der Amine durch wasserentziehende Mittel in Amine überführbar sind, welche letzteren er dann zu Nitrokörpern umwandelte. Als Mittel für diese Anhydrierung diente ihm Essigsäureanhydrid. Es verläuft die Anhydrierung der Nitrate aromatischer Amine ganz entsprechend der Anhydrierung ihrer Acetate



Im ersten Falle entstehen Acetamine, im letzteren Nitramine. Während das Acyl der ersteren seinen Platz aus der Seitenkette gar nicht oder nur schwer in den Benzolkern verlegt, erleiden sämtliche von Bamberger untersuchten Diazosäuren unter der Einwirkung von Mineralsäuren eine entsprechende Isomerisation zu nitrierten Basen mit größter Leichtigkeit. Diese Weise hat er einen neuen und bisweilen bequemen Weg zur Darstellung nitrierter aromatischer Basen von ziemlich sicher vorauszusagender Wirkung der Substituenten eröffnet.

Die gleiche Reaktion ist nun auch in der Fettreihe ausführbar.

BAMBERGER<sup>2</sup> auf diesem Wege Nitrodimethylamin  $\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  aus Dimethylnitrat dargestellt. Hier ist aber die Nitrierung mit der Nitraminbildung beendet, und Umlagerung kann nicht eintreten.



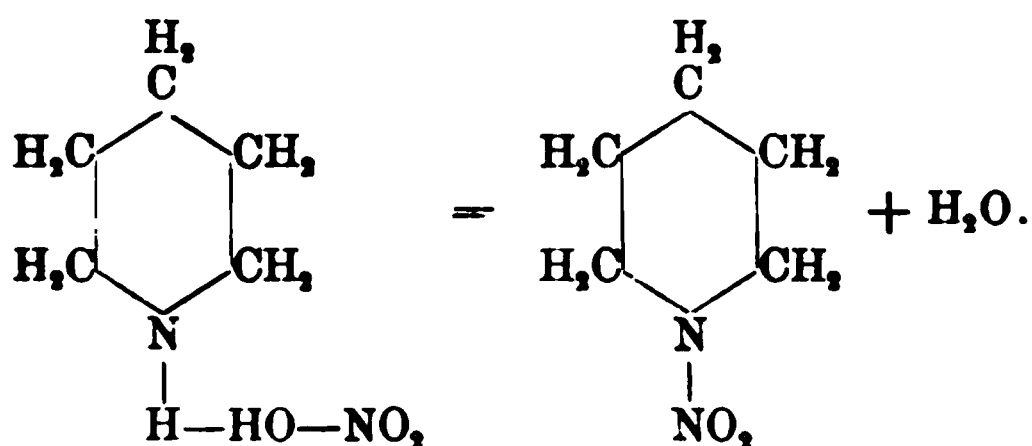
10 g Dimethylaminnitrat, welche sorgsam getrocknet waren, wurden bei Zimmertemperatur der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid unter Umschütteln überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwicklung ringer Mengen salpetriger Säure in Lösung. Nach der dazu erforderlichen Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als notwendiger Menge Natronlauge und zum Schluß mit Soda neutralisiert. Nach kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin durch wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Äthers ein weißes, centimeterlanges, glänzendes Nadeln, welche in einer öligen, wohl größtenteils aus Nitrosodimethylamin bestehenden Lauge eingebettet sind. Auf Thon getrocknet und zweimal aus Äther kristallisiert, zeigen sie den konstanten Schmelzpunkt 57°, genau stimmend mit den Angaben FRANCHIMONTS,<sup>4</sup> welcher dieselbe

<sup>1</sup> B. 28. 401. — <sup>2</sup> B. 28. 537.

<sup>4</sup> *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 2. 343.

st, indem er Dimethylacetamid  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  mit stärkster behandelte.

führte er die Reaktion mit dem Nitrat des Piperidins durch, und aus zum Nitropiperidin.



ch an gesättigten Ringen finden keine Umlagerungen statt, Reaktion bleibt beim Nitramin stehen.

ktion verläuft jedoch nicht lediglich im Sinne dieser Gleichung,

Nitropiperidin bildet sich auch Nitrosopiperidin. Vermutlich die Massenwirkung des reichlich angewendeten Essigsäure-petersäureanhydrid oder Salpetersäure, welche in Sauerstoff und yd zerfallen und auf diese Weise nitrosierend wirken. Die Bildung ist thatsächlich zu konstatieren.

gfältig getrocknetes, fein pulverisiertes Piperidinnitrat wurden mit reanhydrid auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Salz geht ung, die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel und entwickelt mpfe, welche durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nach-

Bei fortgesetztem Erwärmen wird die Gasentwicklung stürmisch starke Selbsterwärmung ein. Um dies zu vermeiden, ist die ezufuhr sofort abzustellen, wenn sich die ersten Gasblasen be- hen. Nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde sich selbst , wird sie abermals bis zu beginnender Gasentwicklung erwärmt peration so oft wiederholt, bis bei erneutem Anwärmen keine ir sichtbar ist.

ultete Flüssigkeit wird erst mit Natronlauge, dann mit Soda bis en Reaktion versetzt und nach etwa einstündigem Stehen mit iert, welcher das reichlich abgeschiedene, gelbe Öl aufnimmt.

ernung geringer Mengen unveränderten Piperidins mit verdünnter

durchgeschüttelte und mit Chlorcalcium getrocknete Extrakt ch dem Abdestillieren des Äthers ein Gemisch von Nitroso- und , welches nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zu trennen durch die eisgekühlte ätherische Lösung so lange einen Strom Salzsäuregases geleitet wurde, bis kein Niederschlag mehr ent- atte sich nämlich zuvor überzeugt, daß Nitrosopiperidin unter inden fast vollständig als Chlorhydrat gefällt wird, während unverändert in der Lösung verbleibt.

lse krystallinische Salz, welches auf diese Weise aus dem Re- t abgeschieden war, wurde mittels sodahaltigen Wassers zersetzt rt sich absondernde Nitrosopiperidin durch Ausäthern u. s. w. iedete bei  $215^\circ$  (721 mm) — genau übereinstimmend mit einem eise zum Vergleich hergestellten Präparat.



Die vom salzsauren Nitrosopiperidin abfiltrierte Lösung die gelöste Salzsäure mittels eines Luftstroms wieder entlösung durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und Das rückständige, gelbe Öl siedete bei  $235,5^{\circ}$  (724 mm); Anwendung des gleichen Thermometers ein nach FRANCHI dem Umwege über den Piperylharnstoff hergestelltes Piperidin.

Nachdem BAMBERGER so diesen Nitrierprozeß von A gehend von ihrem Nitrat, vollständig aufgeklärt hat, ist eine Nitriermethode geworden. Es wäre aber geradezu wunderbar, wenn schon vor ihm das salpetersaure Salz von Aminen mit den Mitteln behandelt haben sollten, und so mehr zufällig zu nitrierten Amidokörpern gekommen wären. Wir wollen folgendes mitteilen.

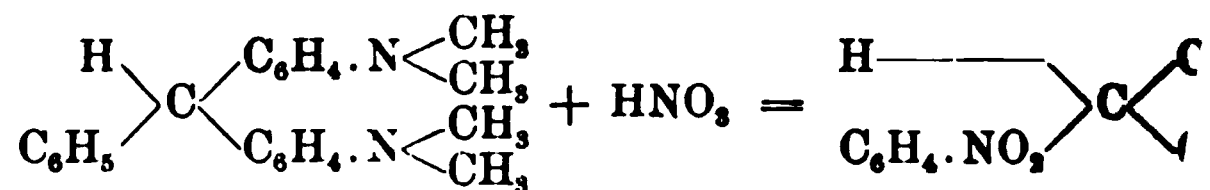
Bereits nach LEVINSTEINS<sup>1</sup> Mitteilungen, die etwa 18 sollte man durch Verwendung salpetersaurer Aminbasen zwecke, das sonst notwendige Acetylieren, Benzoylieren u. Gruppe ersparen können. Wie er schon damals beobachtet man die salpetersauren Salze der Basen in stark abgekühlte einträgt, eine glatte Umsetzung in die Nitrobasen statt,



und zwar giebt er an, daß hierbei fast ausschließlich Met gebildet werden, was aber nach den sich an sein Verfahren weiteren Mitteilungen nicht richtig ist. Er führte die 1 Art aus:

10 kg Anilinnitrat werden möglichst fein gepulvert u Portionen in 40 kg auf  $-5^{\circ}$  abgekühlte Schwefelsäure ei gut gerührt werden, und die Temperatur darf nicht über Lösung wird in 400 Liter Wasser gegossen und vorsich gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, gepreßt u löst, worauf aus der genügend eingeeengten Lösung das C anilins auskrystallisiert. In gleicher Weise hat er Toluid amin nitriert.

Auch alkylierte Amine sind in Form ihrer sal Nitrierungszwecken verwendbar. So sollen 10 Teile phenylmethan<sup>2</sup> und 3 Teile mit etwas Wasser verdü 65%  $\text{HNO}_3$  bei Wasserbadtemperatur eingetrocknet v salpetersaure Salz wird nach und nach in 5 Teile 1 Schwefelsäure eingetragen. Damit ist die Nitrierung

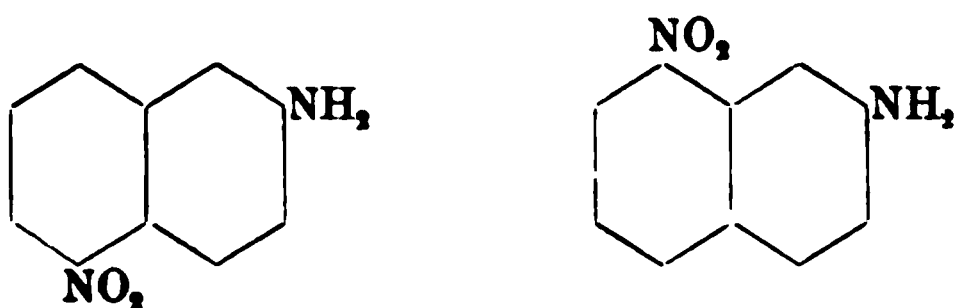


und das Tetramethyldiamidoparanitrotriphenylmetha durch Neutralisieren der Schwefelsäure mit einem

<sup>1</sup> D. R.-P. 30889. — <sup>2</sup> D. R.-P. 17082.

die Theorie des Prozesses noch fast 20 Jahre nach seiner Einführung unerklärt blieb, blieb dieses Verfahren ein durchaus bemerkenswertes, weil es seine Übertragbarkeit auf aliphatische Amine in vielen Fällen konstatiert, aber nicht als Allgemeinreaktion erkannt zu sehen wir z. B. aus den Äußerungen FRIEDLÄNDERS und SZYBANSKY, die wir hier folgen lassen, zumal sie trotz ihrer Kürze die Quintessenz umfassen, was man 1892 vom Nitrieren aromatischer Basen wußte. Das Nitrieren aromatischer Basen liefert, sagen sie, sehr verschiedene Resultate hinsichtlich der Bildung isomerer Nitroprodukte je nach den Bedingungen, unter denen man die Einwirkung der Salpetersäure auf sie vorzunehmen pflegt. Während aus den Acetylverbindungen vorwiegend Para-Derivate erhalten werden, tritt die Nitrogruppe beim Nitrieren von Anilin in viel überschüssiger Schwefelsäure wesentlich in die Meta-Amidogruppe. Dasselbe Resultat soll nach einem Patent von FRIEDLÄNDER erhalten werden, wenn man die trockenen Nitrate von Anilin, Naphtylamin bei niedriger Temperatur in konzentrierte Schwefelsäure einträgt. Wir fanden indes, daß bei Anwendung von Anilin sich nicht fast ausschließlich m-Nitranilin bildet, sondern daneben auch o-Nitranilin in beträchtlicher Menge entsteht.  $\alpha$ -Naphtylamin lieferte nur o-Nitroverbindung neben großen Mengen Harz; dagegen teilte man uns mit, daß bei Verarbeitung von  $\beta$ -Naphtylamin nach dieser Methode o-Nitroverbindung erhalten werden, und wir haben dann den Verlauf dieser Reaktion näher untersucht.

Aus den bisher bekannten vier Nitronaphtylaminen wurden die Ortho-Verbindungen des  $\alpha$ -Naphtylamins (2,1- und 4,1-Nitronaphtylamin) erhalten. Acet- $\alpha$ -naphtalid liefert unter diesen Bedingungen wesentlich 1,2-Nitronaphtylamin, während das vierte Nitronaphtylamin durch partielle Reduktion des 1,5-Dinitronaphtalins erhalten wurde. Wir haben nun gefunden, daß beim Eintragen von  $\beta$ -Nitronaphtylamin in konzentrierte Schwefelsäure sich wesentlich zwei neue Nitronaphtylamine bilden, deren Konstitution sich durch Überführung in die entsprechenden Dichlornaphtaline leicht feststellen ließ. Auch hier tritt die Reaktion nicht nach den Angaben von LEVINSTEIN in die Metastellung über; die beiden Nitronaphtylamine sind vielmehr als 2,5- und 4,1-Verbindungen aufzufassen:



Das wasser krystallisierte  $\beta$ -Naphtylaminnitrat wurde von ihnen bei 100°C fälschlich getrocknet (bei höherer Temperatur tritt leicht Verbrennung ein) und durch Verreiben und Sieben in ein möglichst feines Pulver verwandelt, welches in die zehnfache Menge stark abgekühlter konzentrierter

Schwefelsäure eingetragen. Die Menge der beim Nitrieren angewandte Schwefelsäure (10 Teile) läßt sich ohne Nachteil für die Ausbeute die Hälfte vermindern, wenn man die durch den Nitrierprozeß verursachte Verdünnung durch Zusatz entsprechender Mengen rauchender Schwefelsäure von Zeit zu Zeit kompensiert. Man sorgt durch gutes Rühren für eine möglichst schnelle und gleichmäßige Verteilung und hält durch eine Kälte die Temperatur der Schwefelsäure möglichst niedrig, jedenfalls unter 0°. Nachdem sich alles Nitrat zu einer braungelben Flüssigkeit gelöst hat, gießt man dieselbe in die 6—8fache Menge Wasser gegossen und die heisse Flüssigkeit durch Filtration oder Abschöpfen von etwas schwarzem Harz befreit. Die Menge desselben ist um so größer, je höher die Temperatur während des Nitrierens stieg. So wurden beispielsweise bei einer Operation, die bei  $-22^{\circ}$  und  $-12^{\circ}$  ausgeführt wurde, nur 10% Harz (in Bezug auf angewandte Nitrat) erhalten, zwischen  $-11^{\circ}$  und  $+2^{\circ}$  schon 18%, zwischen  $-5^{\circ}$  und  $+6^{\circ}$  26%, zwischen  $-7^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$  31%, und bei einer Operation zwischen 0 und  $+11^{\circ}$  42%. Die genauen Angaben über den Temperatureinfluß sind jedenfalls von allgemeinem Interesse für Nitrierungen. Ihm entspricht also die Ausbeute an Nitroprodukten, welche sich beim Erkalten der verdünnten Nitrierflüssigkeit zum größten Teil als gelbe krystallinische Masse abscheiden. Aus der sauren Masse lassen sich durch Neutralisieren noch geringere Mengen unreiner Nitroprodukte gewinnen.

Aus dem so erhaltenen Sulfatgemenge werden die Nitrobasen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Schmelzen auf dem Wasserbad und Erstarrenlassen von Wasser befreit. Die Menge derselben beträgt durchschnittlich 60% der Theorie. Jedenfalls wird sich die Überführung von Naphtylaminnitrat in Nitronaphtylamin unter Verwendung von Essigsäureanhydrid nach BAMBERGER weit bequemer gestalten. Was aber der Versuch entscheiden kann, ist, ob die gleichen oder isomere Nitroprodukte entstehen.

Wie man vor BAMBERGER schon die salpetersauren Salze einzelner aromatischen Amine mit wasserentziehenden Mitteln behandelt hat, auch hinsichtlich aliphatischer Amine, aber immer führte man die Nitrierung mit konzentrierter Schwefelsäure durch. So kamen LACHMANN und KLEIN mit ihrer Hilfe vom Harnstoffnitrat zum Nitroharnstoff. Ebenfalls wandelten sie Urethan  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  mittels der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure in Nitrourethan, auch Guanidin wurde so nitriert worden. Doch die Methode mußte auf solche Amine bleiben, die die Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure ertragen, nun bei deren Ersatz durch Essigsäureanhydrid einer weit größeren Ausdehnung fähig.

Hinsichtlich der sich jetzt anschließenden Methoden der Nitrierung von Guanidinen und Urethans wird man zweifelhaft sein können, ob sie als Nitrierungen aufzufassen sind, die dadurch zu stande kommen, daß

<sup>1</sup> B. 27. 1519.

det anzunehmenden salpetersauren Guanidin und Urethan  
asser entzogen wird, oder ob hier, wie bei den bereits be-  
atistischen Aminen der große Überschuss an Schwefelsäure  
s ihre Amidogruppe vor der Oxydation durch die Salpeter-

nwasserstoffsäures Guanidin<sup>1</sup> wird in 1 Liter konzentrierte  
ngetragen, wobei es sich unter stürmischer Reaktion und  
g löst. Der auf ca. 60° abgekühlten Lösung setzt man  
de Schwefelsäure zu und läßt auf Zimmertemperatur erkalten,  
r Umrühren 650 ccm Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. ein-  
se wird in 13 Liter Wasser eingetragen, wobei das Nitro-  
fort in Nadeln ausscheidet, welche durch Umkrystallisieren  
inigt werden.

! LACHMANN<sup>2</sup> haben dann für diesen Nitrierprozeß an Stelle  
; oder des Salpeters das Äthylnitrat empfohlen. Sie fanden  
g besonders bei der Nitrierung solcher Säureamide, die ent-  
mit Salpetersäure bilden, oder deren salpetersaure Salze  
erhalten sind, vorteilhaft. Zwar kann man auch Salpeter  
er muß langsam eingetragen werden, er löst sich nämlich  
ollständig in der Schwefelsäure auf und die Ausbeuten sind  
ger. Das Äthylnitrat wird auf einmal zugegeben, es löst  
ich und nicht zu langsam, die Ausbeuten sind gut und man  
it aufzupassen. Man arbeitet mit der berechneten Menge.  
eines Überschusses hat keine Verbesserung der Ausbeute

lung von Nitrourethan hielten sie 500 ccm gekühlte konzen-  
wefelsäure, da schon Spuren von salpetriger Säure die Aus-  
abdrücken, mit einem WITTSchen Rührer in Bewegung, und  
) g gepulvertes Urethan  $\text{NH}_2\text{.COO.C}_2\text{H}_5$  ein. Nachdem sich  
und die Temperatur unter 0° gesunken ist, läßt man 110 g  
einmal zufließen. Die Kühlung muß so reguliert werden,  
atur innerhalb zehn Minuten unter -5° fällt, und während  
ation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur, desto  
uten nach Eintragen des Äthylnitrats gießt man die Säure  
nrühren auf 1½—2 kg Eis und schüttelt viermal mit je  
aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird auf 3—4 Liter  
urch einen trockenen Ammoniakstrom das Nitrourethan als  
gefällt, welches abgesaugt und auf Thontellern getrocknet  
90—100 g. Die ätherische Mutterlauge enthält noch 10  
in, ein weiteres Quantum läßt sich der sauren wässerigen  
haltendes Ausäthern entziehen. Um aus dem Ammoniumsalz  
rethan zu erhalten, übergießt man es am besten direkt im  
it etwas Wasser und einem geringen Überschuss verdünnter  
id äthert einigemal aus. Die Ätherlösung wird getrocknet,  
asserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt  
zu festem Nitrourethan  $\text{NO}_2\text{.NH.COO.C}_2\text{H}_5$ . Gießt man  
starren in Ligroin, so erhält man die Substanz in Blättchen.

241. — <sup>2</sup> Ann. 288. 287.

## Nitrieren acylierter, benzenylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidoderivate.

Nunmehr gehen wir zum Nitrieren acylierter Amine über, und läßt sich, daß der Einfluß der acylierenden Gruppen, namentlich was es heute an Stellungsisomeren anlangt, von ausschlaggebendster Bedeutung ist. Beim Acylieren von Aminen für Zwecke der Nitrierung handelt es sich also nicht nur um das Festlegen von Wasserstoffatomen der Amidgruppe an sich, sondern ebenso um die Auswahl des Acyls als solchen. Kenntnisse in der Beziehung stecken noch ganz in den Kinderschuhen, würde nicht die Darstellung des Orthonitroanilins ein großes technisches Interesse geboten haben, so würden wir in der Beziehung überhaupt etwas näheres wissen. Wie sich Amine, deren beide Wasserstoffatome am Stickstoff sind, wofür wir ja Methoden kennen lernten (siehe Seite 242), beim Nitrieren verhalten, scheint bisher nicht untersucht zu sein.

An das Acylieren soll sich das „Benzenylieren“ u. s. w. schließen. fallend bleibt es bei diesen Methoden, daß die Nitrogruppe fast in den Amidkörper und nicht ins Acyl geht. Beim Acetyl u. s. w. ist das natürlich nicht merkwürdig, wohl aber bei dem Benzoyl-, Benzenyl-, Phenyl- u. s. w.

Doch ist dieses reine Erfahrungssache, und das Gebiet noch nicht viel durchforscht. Benzoyliert man eine aliphatische Amidoverbindung, z. B. Amidoessigsäure, stellt also Hippursäure, das ist doch Benzoylamidoessigsäure  $\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , dar, so läßt sich diese durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in Nitrobenzoylamidoessigsäure überführen. Hier ist die Nitrogruppe in den Benzoylrest gegangen. Nitriert man aber Anilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{H})\text{COOH}$ , so geht, man mag arbeiten, wie man will, die Nitrogruppe in das Anilin und nicht ins Benzoyl. Ebenso verhalten sich mit p- und m-gekuppelte Amide (siehe Seite 778). Führt man in die Amidoessigsäure des Benzoyl- den Benzolsulfonylrest ein, so gelingt das Nitrieren dieser Verbindung überhaupt nicht. Gefunden hat dieses IHRFELD, der durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Glykokoll in Gegenwart von Kalihydroxyd Benzolsulfoamidoessigsäure,  $\text{HO}\cdot\text{CO}\text{—CH}_2\text{—NH}\text{—SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , dargestellt hat. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht aus ihr nicht eine Nitrosäure, sondern die Nitrosoverbindung,  $\text{HO}\cdot\text{CO}\text{—CH}_2\text{—N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , welche bei  $142^\circ$  schmilzt. Die Nitrosäure (meta) wurde durch Einwirkung von Nitrobenzolsulfochlorid auf Glykokoll erhalten, was nur auf einem Umwege darstellbar. Wir sehen also, daß das Nitrieren ein sehr dunkles Gebiet ist.

An die acylierten Amide reihen wir dann Nitrierungen von aliphatischen Aminen, deren Nitrierung als solche oft genug auszuführen ist, was auch nur selten hernach das Alkyl wegen seiner festeren Bindung spalten wollen.

HÜBNER<sup>1</sup> erhielt durch Nitrieren von Benzanilid in folgender Art Mengen von Orthonitroanilin. In 100 g Salpetersäure vom spez. G

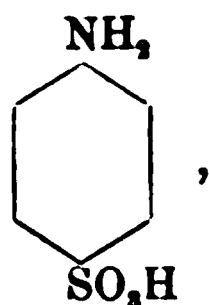
<sup>1</sup> Ann. 208. 292.

r nach und nach 10 g pulverisiertes Benzanilid ein und goss sofort in das 12—14fache Volumen kalten Wassers. Es fiel ein Benzortho- und Benzparanitranilid (Benzmeta- bildet sich dieses durch Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge der Nitroaniline und benzoesaures Salz zerlegt und durch Dampfströme getrennt wurde.

Nitroanilin kamen NÖLTING und COLLIN,<sup>1</sup> als sie 1 kg Acetanilids in Schwefelsäure von 66° B. lösten, und in diese Lösung ein 90 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,478), die mit 1200 g Schwefelsäure, einlaufen ließen. Während der ganzen Operation stand die Mischung aus Eis und Kochsalz. Wegen der Schwerlöslichkeit des Acetanilids in der kalten Schwefelsäure war es vorher in möglichstem Eisessig gelöst und das erkaltete Magma alsdann in sie gegeben. Durch Eingießen in Wasser, nachdem die Nitrierungszeit gestanden, fiel das Nitroacetanilid in einer Ausbeute von 10 g. Durch Verseifen mit Salzsäure lieferte es schließlich Paracetanilid. In den Mutterlaugen findet sich ein wenig Orthonitroanilin.

Orthonitroanilin auf direktem Wege in größeren Mengen nicht zu bekommen. NIETZKI und LERCH<sup>2</sup> suchten auf einem geeigneten Umwege zu kommen. NIETZKI und BENCKISER<sup>3</sup> hatten früher gefunden, dass man einerseits durch Acetylieren der Sulfanilsäure, andererseits an das Acetanilid eine Parasulfosäure des letzteren Körpers anfügt, welche durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure leicht in p-Nitroparasulfosäure übergeführt werden kann.

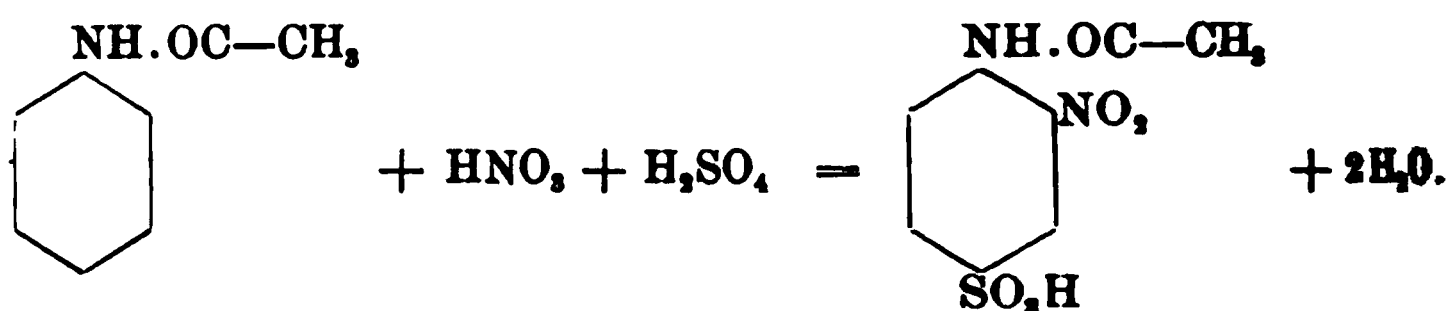
Man erhält beim Sulfieren die Parasulfosäure, die Sulfanilsäure ge-



rade bekannt. Da nun die Parastelle besetzt ist, kann die Nitroamino-Gruppe nicht in diese Sulfosäure nitriert, nur in die Ortho- oder Metanidogruppe gehen, und, wie fast immer in derartigen Fällen, hier in die Orthostellung zur Amidogruppe.

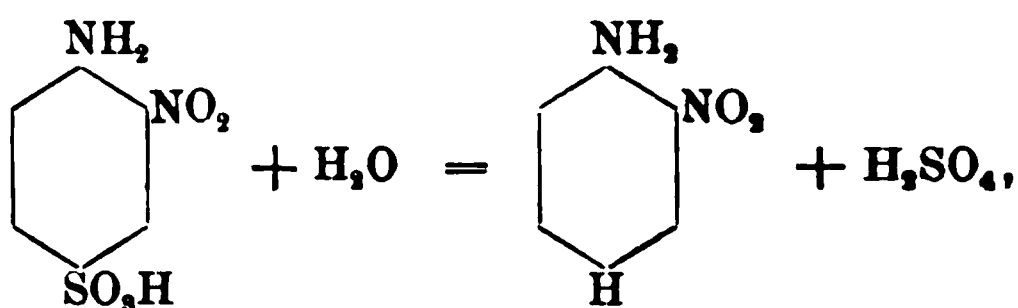
Herstellung der o-Nitranilinsulfosäure wurde schließlich folgende Methode gefunden. 1 Teil Acetanilid wurde mit 3 Teilen rauchender Salpetersäure von 18—20% Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalisierung am Wasserbade behandelt, alsdann wurden noch 2 Teile Schwefelsäure hinzugegeben und allmählich die berechnete Salzsäure, welche vorher mit dem gleichen Volum konzentrierter Salpetersäure gemischt war, eingetropft. Während letzterer Operation wurde die Mischung stets auf dem Nullpunkt, oder doch wenig darüber, gehalten. Gießt man die Masse auf wenig Eis, so erhält man unter obigen Bedingungen und bei Anwendung eines völligen Eisbades, die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Nadeln.

2. — <sup>3</sup> B. 18. 294.



Es zeigte sich, daß die Acetylgruppe schon durch das bloße Mischen mit Wasser vollständig abgespalten wurde. Die durch Absaugen gewonnene Sulfosäure ist äußerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure. Sie konnte durch Einleiten von Salzsäuregas aus der wässrigen Lösung abgeschieden und dadurch von der haftenden Schwefelsäure befreit werden.

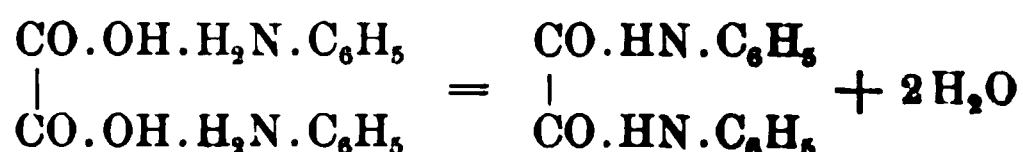
Um nun von der Sulfosäure aus zum Orthonitroanilin zu kommen



mußte 1 Teil der Sulfosäure mit 10 Teilen konzentrierter Salzsäure spez. Gew. 1,2 im Einschlußrohr auf 170—180° erhitzt werden.

Das war im Jahre 1889, nachdem schon viele Jahre über die Art der Gewinnung von Orthonitroanilin gearbeitet war, die bestmögliche Herstellungsmethode für dasselbe, obgleich auch hier die Anwendung von Einschlußröhren die Darstellung jedes irgendwie größeren Quantum zu einer höchst unerfreulichen Aufgabe machen mußte. Wollte man dann bald noch besonders darauf hin, daß diese Methode ein sehr geringen Innehalten der gegebenen Vorschrift verlangt. Die Verwendung eines völlig reinen Acetanilids, Temperatursteigerungen beim Eintragen des Acetanilids in die rauchende Schwefelsäure, Nitrieren der Acetsulfanilsäure bei Temperaturen über 0° beeinträchtigen den glatten Verlauf des Verfahrens wesentlich und verhindern beim Zusammenbringen der Reaktionsmasse mit Eis die Ausscheidung der o-Nitrosulfanilsäure. Die Gründe dafür liegen in der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe, sowohl aus dem Acetanilid beim Eintragen in die rauchende Schwefelsäure, als auch aus der Acetsulfanilsäure durch das beim Nitrieren entstehende Wasser.

Er hat dann die bei dem technischen Interesse am o-Nitroanilin wertvolle Beobachtung gemacht, daß man weit besser thut, statt des Acetanilids das Oxanilid als Ausgangsprodukt für die Darstellung des o-Nitroanilins anzuwenden. Das Oxanilid wird zunächst in die Disulfosäure und diese durch Behandeln mit Salpetersäure in die Dinitrooxaniliddisulfosäure übergeführt und schließlich durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Nitranilinsulfosäure und Schwefelsäure gespalten. Man kommt zum Oxanilid



<sup>1</sup> D. R.-P. 65212.



von oxalsaurem Anilin. Dieses bewirkt man nach PERKIN<sup>1</sup> als man es einige Minuten mit rohem, unter 200° siedendem Oxanilid sowie dessen Derivate zeichnen sich vor dem Acetate viel grössere Stabilität gegen Säuren aus. Acetanilid spaltet beim Kochen mit Salzsäure im offenen Gefäss. Dagegen wurde beim Erhitzen von Oxanilid mit rauchender Salzsäure im Rohr bei kleiner Menge desselben unverändert zurückgewonnen. Doch ist die Bildung der Dinitrooxaniliddisulfosäure hernach wegen der in ihr vorhandenen Säuregruppen nicht so gross, dass nicht auch die Abzweigung des Säurerestes mittels Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

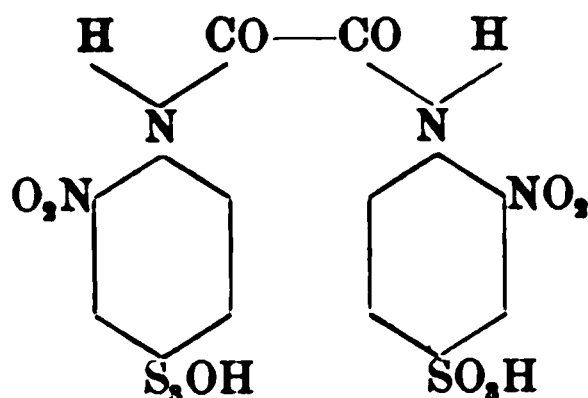
Erzeugung von Oxanilid gestattet demnach ein schnelleres und leichteres Arbeiten. Kühlung wird gespart, auch ist für die Verdampfung der rauchenden Säure nötig, es genügt solche von 66° B., und auch die Dinitrooxaniliddisulfosäure aussalzen, während die freie Säure aus der Reaktionsmasse mit Eis nur sehr unvollkommen ausgesalzen werden kann, selbst mit Chlorkalium nur teilweise ausgesalzen werden kann, was wegen der grossen Menge Schwefelsäure die Abscheidung von Gips erfordert.

Nach Angaben<sup>2</sup> sollte beim Erhitzen von Oxanilid mit konzentrierter Schwefelsäure Zersetzung eintreten, wobei Sulfanilsäure, Kohlensäure entstehen. Die ersten den Zerfall des Oxanilids anzeigenden Erscheinungen treten bei etwa 120°, während bei 140° die Gasentwicklung beginnt. Schon die Entstehung der Sulfanilsäure bei so niedriger Temperatur beweist, dass die Sulfierung des Oxanilids der Zersetzung vorausgeht, da Anilin erst bei ca. 180° sulfiert wird. Die Darstellung

der Oxaniliddisulfosäure  $\text{CO.HN.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$  lässt sich denn auch bei Wasser-  
 $\text{CO.HN.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$

mit grosser Leichtigkeit ohne bemerkbare Zersetzung vornehmen. Oxaniliddisulfosäure ist in Wasser leicht löslich und wird bereits durch Zugabe von Natrium in weissen Flocken als Natriumsalz ausgeschieden. Dieses bei Anwesenheit geringer Mengen Kochsalz ziemlich schwerer, leicht löslich dagegen in Ätzalkalien, und unlöslich in Wasser. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden, dagegen erhält man ein weisses Pulver, das bei längerem Stehen oder schneller beim Erhitzen in krystallinische Aggregate übergeht.

Die Nitrierung der Oxaniliddisulfosäure mit 2 Mol. Salpetersäure erhält man die Dinitrooxaniliddisulfosäure



Dieselbe ist im Wasser ziemlich löslich und wird durch Kochsalz in Flocken ausgeschieden. Fügt man zu der gelben wässerigen Lösung Säure kohlensaures Alkali, so ändert sie ihre Färbung nicht oder nur unbedeutend. Dagegen erhält man auf Zusatz von Ätzalkalien eine Rotfärbung. Die Konstitution der Dinitrooxaniliddisulfosäure ergibt sich aus ihrem Spaltungsprodukt, dem o-Nitranilin.

Demnach gestaltet sich die Gewinnung des o-Nitranilins folgendermaßen:

Zur Darstellung der Oxaniliddisulfosäure werden in etwa 144 kg Schwefelsäure von 66° B. 24 kg fein gemahlenes Oxanilid eingerührt. Es findet hierbei nicht statt. Das Gemisch wird auf Wasserbadtemperatur erhitzt, und sobald eine Probe sich in Wasser klar löst, ist die Sulfierung beendet. (Zur etwaigen Darstellung des disulfosauren Natriums löst man das Sulfierungsprodukt in Wasser auf und fällt mit Kochsalz.) Die Oxaniliddisulfosäure erhält man, wenn zu der auf 40—50° abgekühlten Sulfierungsmasse 17 kg Salpetersäure vom spez. Gew. 1,44 für sich, oder mit der gleichen Menge Schwefelsäure gemischt, allmählich zugegeben wird. Nach einigem Stehen löst man in Wasser, fällt mit Kochsalz, filtriert und presst den Niederschlag aus.

Zur Darstellung des o-Nitranilins wurde auch hier anfangs das Oxanilid mit etwa 180 Liter Wasser und 72 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 wässrig gemacht und während 4—5 Stunden in Autoklaven auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht, wobei ein reichlicher gelber Niederschlag von o-Nitranilin ausfiel.

Die schließliche Wiederabspaltung des Oxalsäurerestes und der Sulfogruppen unter Druck, die die Annehmlichkeit des Verfahrens anfangs beeinträchtigte, hat WÜLFING dann bald<sup>1</sup> durch Abspaltung dieser Reste mittels Kochen mit verdünnter Schwefelsäure<sup>2</sup> im offenen Gefäße erreicht. Dazu wird die Dinitrooxaniliddisulfosäure aus der Nitrierflüssigkeit, in der sie sich gebildet hat, nicht erst isoliert, sondern diese Masse wird mit Wasser versetzt, daß das Gemisch hernach bei 120—150° kocht. Infolge der anfänglicher Gasentwicklung infolge der Zerstörung des Oxalylrestes tritt allmählich ruhiges Sieden statt. Man kocht am Rückflusskühler je nach der höheren oder niedrigeren Temperatur etwa 2—4 Stunden lang, läßt viel Wasser fließen, daß eine filtrierte Probe trotz weiteren Wassernachsatzes auch nach längerem Stehen klar bleibt, und filtriert dann das in gelben Flocken ausgeschiedene Nitranilin nach einiger Zeit ab. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der theoretischen, auf rohes Oxanilid gerechnet.

Hier vollzieht sich also die Darstellung des Orthonitranilins vollständig in offenen Gefäßen, ohne Isolierung irgend welcher Zwischenprodukte, die Temperatur nicht höher zu steigern nötig ist, als sie der ursprünglichen Oxanilid-Sulfierung entspricht. Die Anwendung von Salzsäure zum Sulfieren und hernach im mit Wasser verdünnten Zustande zum Abspalten der Oxalyl- und Sulfogruppen benutzten Schwefelsäure nach Verdünnung eigentümlich ist. Die Anwendung von Salzsäure fällt ebenfalls fort, und auch das Nitriergemisch ist ein möglichst billiges.

Mit dem Nitrieren und nachherigem Abspalten von Sulfogruppen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann man sogar noch den gleichen

<sup>1</sup> D. R.-P. 66060. — <sup>2</sup> B. 25. 985.

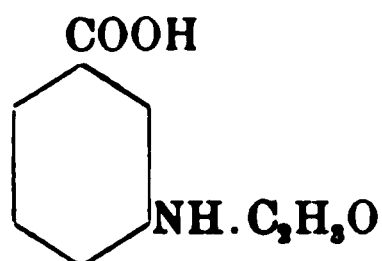
Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe über den nicht erst als Diazokörper hinweg verbinden.

Führt man zur Gewinnung von Binitronaphtolmonosulfosäure<sup>1</sup>

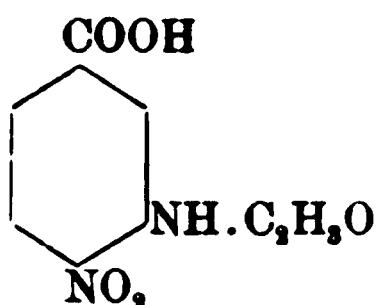
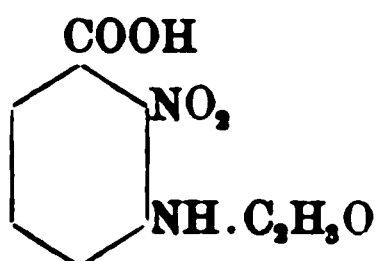
aus  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure  $C_{10}H_7\begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3H)_3 \end{smallmatrix}$  so, daß man Naphtylamintrisulfosaures Calcium 3—4 kg salpetrigsaures Natrium und salpetersaures Natrium in 30 Liter Wasser kochend löst, und dann diese kochende Mischung von 8 kg konzentrierter Schwefelsäure und Wasser hinzugießt. Sobald die unter Rotgelbfärbung entstehende starke Färbung aufgehört hat, wird mit Kaliumkarbonat neutralisiert. Man erhält einen dicken gelbbraunen Brei von dem im Wasser schwer lösliches Salz der Binitronaphtolmonosulfosäure, der umkrystallisiert wird.

Beim Nitrieren acylierter Amide Nitriersäure, wie öfters erwähnt, können die isomeren derjenigen Nitroprodukte führen kann, welche man mit Salpetersäure erhält, ergeben wir aus folgendem.

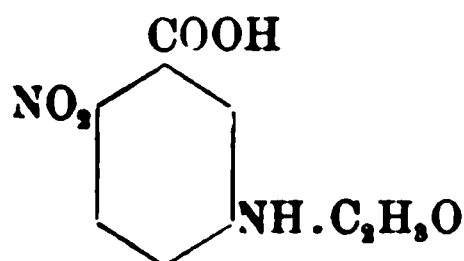
Wie AINSER<sup>2</sup> angegeben hat, entstehen beim Nitrieren von m-Acetamidobenzoesäure



mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,54 zwei isomere Nitro-m-Acetamidobenzoesäuren, und zwar tritt die Amidogruppe in beiden Fällen in die Acetamidogruppe



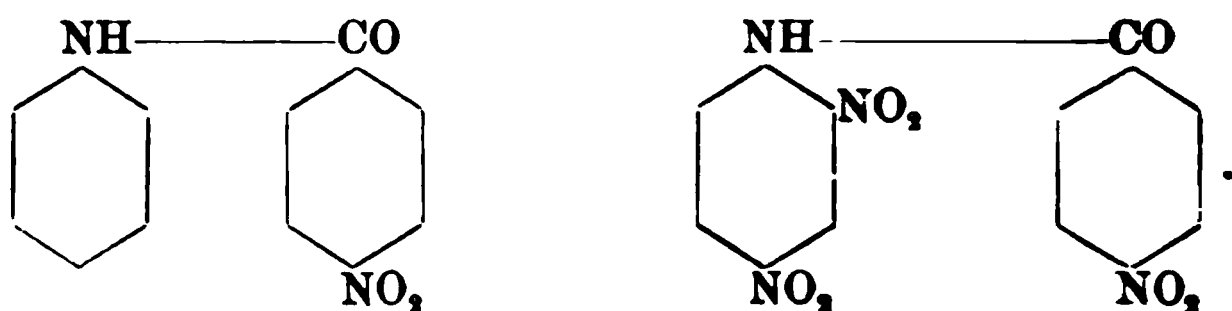
wurde nun gefunden,<sup>3</sup> daß die Nitrierung überraschenderweise in einem anderen Sinne verläuft, wenn man m-Acetamidobenzoesäure in einer Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure, die in der Lösung gelöst ist, nitriert. Man erhält dann eine dritte Säure von



Man löst 10 kg m-Acetamidobenzoesäure allmählich in 40 kg Monochloräthyläther, wobei Sorge getragen wird, daß die Temperatur nicht über 50°C steigt. Nachdem alles gelöst ist, kühlt man auf  $-5^{\circ}$  ab, und läßt

bei  $-5^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  ein Gemisch von 5,6 kg Salpetersäure von  $40^{\circ}$  B. und Monohydrat allmählich zufließen. Nachdem alle Nitriersäure eingeleitet ist, läßt man die Temperatur bis auf  $+10^{\circ}$  steigen. Sodann läßt man die hellgelb gefärbte Lösung unter gutem Rühren auf Eis fließen, wobei die Nitrosäure zunächst als weiche Masse abscheidet, die schnell vollständig erstarrt und abgesaugt wird.

Dafs beim Acylieren zu nitrierender Körper alle möglichen Anwendungen finden können, ersehen wir weiter aus folgendem. Zur Gewinnung von p-Trinitrobenzanilid trägt man Paranitrobenzanilid, welches man durch Erhitzen von Anilin mit p-Nitrobenzoesäure auf  $220^{\circ}$  erhält, bei 15–20 $^{\circ}$  C. die fünffache Menge Schwefelsäuremonohydrat ein, kühlt auf  $+5^{\circ}$  C. ab, und nitriert bei dieser Temperatur mit einem Gemisch von 3 Teilen Salpetersäure ( $\frac{3}{4}$  Gewichtsteile des p-Nitrobenzanilids) und 1,5 Gewichtsteile Wasser.



Die Nitriermasse wird unter langsamem Rühren auf Eis gegossen, mit Wasser neutral gewaschen, wodurch man zum p-Trinitrobenzanilid<sup>1</sup> gelangt. Seine Spaltung muß dann Dinitroanilin liefern.

Unter Vermeidung jeder Spur von salpetriger Säure im Nitrierungsgemisch kamen NIETZKI und RÖSEL<sup>2</sup> zum Dinitro-m-toluyldiamin, indem sie das Diacetylderivat des m-Toluyldiamins, gemischt mit 20% Wasser, in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillierter Salpetersäure allmählich eintrugen und dabei die Reaktionstemperatur stets zwischen 0 und  $10^{\circ}$  hielten. Sie erhielten auf die Art neben wenig Mononitroverbindung hauptsächlich das gesuchte Dinitrotoluyldiamin.

Nunmehr gehen wir zur Nitrierung von Benzyliden- (u. s. w.) Verbindungen über.

Im Jahre 1892<sup>3</sup> wurde die wichtige Entdeckung gemacht, daß man sogleich sehr reine und meist einheitliche Nitrobasen erhält, wenn man primäre Amine, statt sie zu acylieren, lieber mit Benzaldehyd zu Benzylidenverbindungen kondensiert, und sie statt im acylierten in diesem Zustande

nitriert. Die Benzylidenverbindungen, die meist durch einfaches Erwärmen von primären aromatischen Aminen mit Benzaldehyd und Trennen der Schicht, welche die Benzylidenverbindung ist, von dem darüber stehenden Wasser in einfacher Weise hergestellt werden können, enthalten den Benzaldehydrest bekanntlich in sehr lockerer Bindung und sind besonders beständig gegenüber verdünnten Mineralsäuren. Sie werden daher leicht durch verdünnte Säuren, wie Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure

<sup>1</sup> D. R.-P. 70862. — <sup>2</sup> B. 23. 3216. — <sup>3</sup> D. R.-P. 72173.

unter Abscheidung des Benzaldehyds und Bildung des entsprechenden Salzes der angewendeten Base zerlegt. Eine solche Zerlegung findet nicht statt beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, da die Spaltung der Benzylidenverbindung nötige Wasser fehlt. Auch Essigsäure, welche nicht allzu große Mengen Wasser enthält, spaltet die Verbindungen noch beständig, denn die Lösungen derselben z. B. bei 60° B. riechen noch nicht nach Benzaldehyd. Ferner werden Benzylidenverbindungen auch durch Essigsäure nicht zerlegt. Die Nitrierung derselben geht nun überraschend glatt und ohne Harzbildung ab. Man kann dabei entweder in der Weise verfahren, daß die Lösung der Benzylidenverbindung in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Menge Salpetersäure oder eines Nitrats oder aber eine Mischung aus Salpetersäure (bzw. eines Nitrats) mit Schwefelsäure einträgt. Durch diese Mischung vermeidet man eine allzu große Temperaturerhöhung. Bei der Nitrierung erleidet die Benzylidenverbindung noch keine Zersetzung, da durch den Eintritt der Nitrogruppe in den aromatischen Ring das durch den Eintritt der Nitrogruppe in den aromatischen Ring entstehende Wasser sofort von der anwesenden Schwefelsäure gebunden wird.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschieht in der Weise, daß nach beendeter Nitrierung mit Wasser verdünnt wird. Die Flüssigkeit wird dabei durch Erhitzen auf 50° B. verdünnt. Dadurch sind nun sogleich die Bedingungen gegeben, unter denen die Benzylidenverbindung in ihre Komponenten spaltet. Durch Erhitzen wird der wieder abgespaltene Benzaldehyd übergetrieben, und der Rückstand wird durch Abdampfen wieder gewonnen. Aus der rückständigen Flüssigkeit erhält man durch Verdünnen mit Wasser und eventuell durch Ausfällen mit Alkalilauge, und zwar sofort in sehr reiner Form.

Benzylidenanilin z. B. werden in 70 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst, wobei man die Temperatur bis auf 50° steigen läßt. Dann wird die Lösung mit einem Gemisch von 10,8 kg Salpetersäure von 40° B. und einer Menge Schwefelsäure zwischen 5 und 10° nitriert.

Nach kurzem Stehen wird die Masse in einem Kessel mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser versetzt und aus der heiß gewordenen Flüssigkeit der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird beim Erkalten oder Abkühlen durch Zusatz von Eis beim Verdünnen mit Wasser einen Krystallbrei von p-Nitranilin. Die Abtrennung der p-Nitranilin durch Abstumpfung des größeren Teiles der Säure mit Alkali ergibt eine reine p-Nitranilin.

Das p-Nitranilin ist völlig rein, und die Ausbeute entspricht der Theorie.

Ein weiteres Beispiel diene die Nitrierung des p-Anisidins  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ .

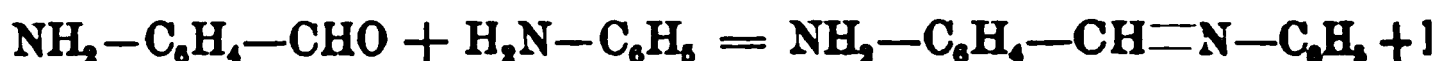
Man löst 12,3 Teile seiner Benzylidenverbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ NH : CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  in 10,1 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 10,1 Teile fein zerhackten Salpetersäure allmählich eingetragen.

Die Temperatur hält man unter 15°. Nach kurzem Stehen mischt man mit dem gleichen Volumen Wasser, und treibt den Benzaldehyd mit einem Dampfstrom über. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der das Sulfat der Nitrobase darstellt. Die daraus isolierte freie Nitrobase

$\begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ O \cdot CH_3 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln.

Bisher haben wir im Benzenylrest das Mittel gesehen, um Amide zu schützen. Das Verhältnis muß doch aber auch umkehrbar sein, man mit einem Amin einen Aldehydrest festlegen kann, in der diesen vor der Oxydation durch Salpetersäure zu schützen. Eine Anwendung hiervon ist beim p-Amidobenzaldehyd gemacht.

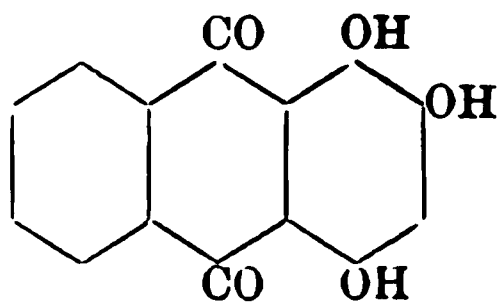
Man verwandelt nämlich den zu nitrierenden p-Amidobenzaldehyd in p-Amidobenzylidenanilin



und löst 19,6 kg des letzteren<sup>1</sup> in 200 kg Schwefelsäure von 66° Temperatur kann dabei auf 30—40° steigen, ohne daß Spaltung oder Bindung erfolgt. In diese Lösung läßt man unter guter Kühlung Mischsäure von 25%  $\text{HNO}_3$ -Gehalt einlaufen, wobei die Temperatur nicht über 5—6° steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird durch Verdünnen mit Eiswasser eingedampft. Dabei scheidet sich das Aldehyd in Flocken in quantitativer Ausbeute aus. Das gelbe p-Nitroamidobenzaldehyd, kann durch Umlösen in Alkohol oder in Äther Krystallen erhalten werden. Diese scheinen den Zahlen der Analyse eine Anhydroverbindung von ihm zu sein.

Wir hätten das Verfahren schon unter jene bereits besprochenen einreihen können, in welcher der Schutz der Amidogruppe (hier des Amidobenzaldehyds) durch einen enormen Überschuss an Schwefelsäure erzielt wird, wir glaubten aber der Übersichtlichkeit halber es besser zu bringen zu sollen.

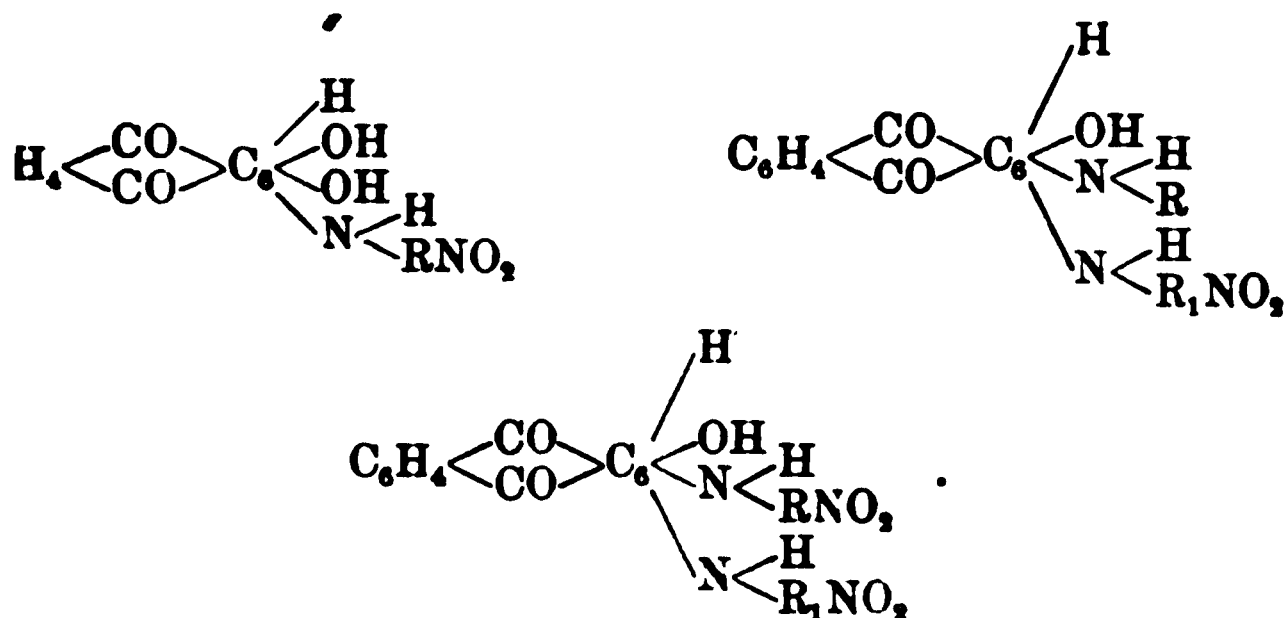
Wir kommen nun zu jener Beobachtung aus neuester Zeit, auf die wir schon Seite 720 hinwiesen, wonach auch Amine, die mit Purpurin<sup>2</sup>



gekuppelt sind, beim Nitrieren Körper geben, bei denen die Nitrogruppe in den Amidrest und nicht in den Purpurinrest tritt. Die Darstellung dieser Kondensationsprodukte finden wir Seite 672. Da die Nitrierung in Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt, hat es sich auch bei diesem Verfahren sehr günstig herausgestellt, dem Nitriergemisch Borsäure zuzusetzen, welche bildet (siehe näheres im Kapitel „Oxydation“ bei Schwefelsäure) Hydroxylgruppen des Purpurins Borsäureester des Purpurins, welche widerstandsfähiger als die freien Hydroxylgruppen des Purpurins gegen die Nitriersäure sind.

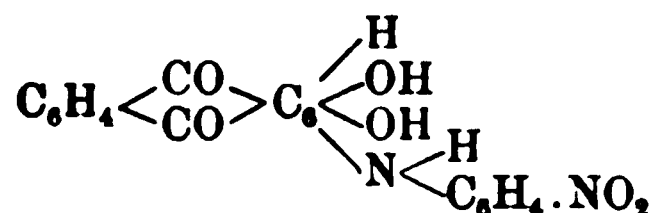
Die Konstitution dieser neuen Produkte wird durch folgende Formel wiedergegeben, worin R und R<sub>1</sub> Reste irgend eines sulfierten oder nitratierten aromatischen Kohlenwasserstoffs bezeichnen:

<sup>1</sup> D. R.-P. 89244. — <sup>2</sup> D. R.-P. 84509 u. 89862.



die Nitrogruppe in die Seitenkette eingetreten ist, geht aus dem hervor, daß die neuen Produkte beim Erhitzen mit wasserabgeben-, z. B. Schwefelsäure von 70%, in Purpurin und das entsprechende gespalten werden.

Nitroamine<sup>1</sup> sind dann aber nicht jene aromatischen Nitroamine des vierten Nitroanilins  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \diagdown \\ \diagdown \text{NO}_2 \diagup \end{array}$ , welches BAMBERGER entworüber wir so ausführliches hörten, sondern sie gehören in die Klasse der Ortho-, Meta-, Paraderivate. Nehmen wir den einfall an, und lassen  $\text{R} = \text{Phenylen } \text{C}_6\text{H}_4$  sein, so wird sich das ersten Kondensationsprodukt



die Nitramin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{NO}_2 \diagup \end{array}$  als eines der drei im Ringe nitrierten Nitro- räsentieren. Denken wir uns statt des Phenylens einen weit kom- Rest an das Purpurin in Amidform gekuppelt, so mag aber auch weg beim Nitrieren von Amiden von allgemeinem Interesse sein. eröffnet er neue weite Ausblicke, zumal nicht vorauszusehen ist, Isomeren man so zu kommen vermag.

Nitrierung wird, wie schon erwähnt wurde, vorteilhaft in schwefel- ung vorgenommen, die Salpetersäure führt man am besten in Form rsäure zu. Ferner wurde also noch gefunden, daß die Reaktion glatter verläuft und zu einheitlicheren Produkten führt, wenn man ung in Gegenwart von Borsäure vornimmt. Die neuen Produkte olle Farbstoffe.

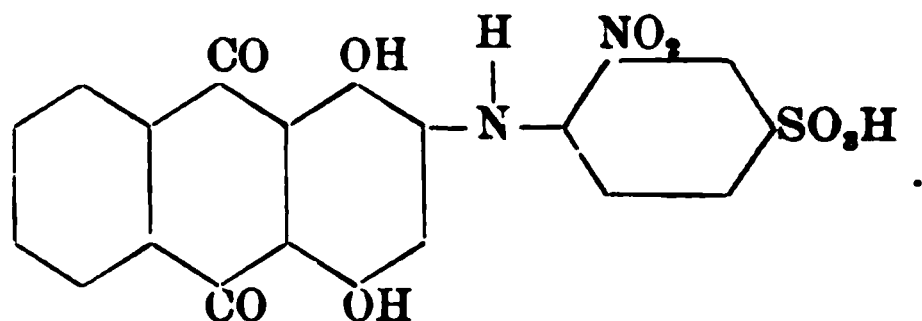
Darstellung des Nitroprodukts der Purpurinmonoanilidsulfosäure ge- daraufhin, indem man zweckmäßigerweise Sulfierung und Nitrierung peration vereinigt, folgender Art. Es werden z. B. 10 kg Purpurin- in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst, und durch Erwärmen 0° sulfiert. Hierauf kühlt man auf 15° ab, und läßt unter stetem 9,5 kg Nitriersäure, welche im Liter 200 g  $\text{HNO}_3$  enthält, langsam . indem man Sorge trägt, daß die Temperatur nicht wesentlich über Nachdem man noch eine Stunde gerührt hat, gießt man in



Wasser, wobei sich das neue Produkt (Farbstoff) in braunen Flocken scheidet. Es ist schwer löslich in saurehaltigem Wasser, löslich in heissem Wasser.

Der Farbstoff zeigt nun ein erheblich stärkeres Färbevermögen, weit reiner, wenn bei seiner Darstellung Borsäure mit zur Verfügung gelangt.

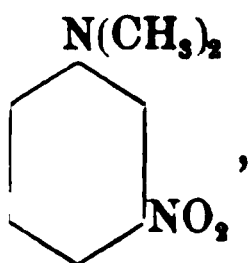
Wiederum werden 10 kg Purpurinmonoanilid in 100 kg Salzsäure von 66° B. gelöst und bei 50—60° sulfiert. Man fügt hierzu krystallisierte Borsäure hinzu und kühlt, nachdem sich der Borsäure bildet hat, was an dem Umschlag der Farbe nach blau zu erkennen ist, 10—15° ab. Alsdann fügt man zwischen 15 und 20° unter gerührten 9,5 kg Nitriersäure, enthaltend 200 g im Liter (1 Mol. Salzsäure) hinzu. Nach einstündigem Rühren gießt man in Wasser, wobei der Farbstoff mit den angegebenen Eigenschaften ausscheidet. Beim Erhitzen mit 70prozentiger Schwefelsäure spaltet er sich sehr glatt in Purpurin und Anilin, indem gleichzeitig die Sulfogruppe abgespalten wird. Es kommt ihm aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Konstitution zu:



Wenden wir uns jetzt der Nitrierung alkylierter Amine zu, die mit Salpetersäure und zum Teil mit salpetriger Säure erfolgen kann.

MERTENS<sup>1</sup> kam vom Dimethylanilin zu einem Dinitrodimethylanilin  $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$ , nachdem er 10 Teile seines Ausgangsmaterials mit 110 Teilen Salpetersäure und 110 Teilen Wasser etwa 6 Stunden stehen gelassen hatte.

GROLL<sup>2</sup> rührte 200 g Dimethylanilin in 4000 g Schwefelsäure von 66° B. (spez. Gew. 1,84) — spart man bei dieser Methode an ihr, viel Material zu verharzen — welche in einer Kältemischung stand, ließ in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,37) und 600 g obiger Schwefelsäure tropfenweise einfließen, so daß die Temperatur nicht über +5° stieg. Nachdem die Mischung 4—5 Stunden gestanden, wird sie in 10 Liter Eiswasser gegossen, wobei das dinitrodimethylanilin scheidet sich ab, dessen Menge auf Zugabe von Natriumcarbonat noch wächst, bis plötzlich die Farbe der Lösung in Rot umschlägt. Jetzt wird filtriert, und auf weiteren Sodazusatz fällt nun zusammen mit dem Natriumsulfat ein roter Körper aus, der durch Alkohol von diesem Sulfat getrennt wird. Dieser ist Metanitrodimethylanilin

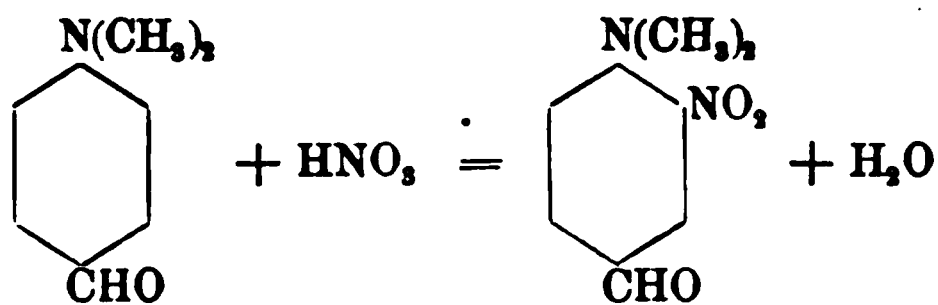


von welchem 160—170 g erhalten werden.

<sup>1</sup> B. 10. 995 — <sup>2</sup> B. 19. 198.

ivate aromatischer Aldehyde, welche die Amidogruppe enthalten, nitrieren ihrer Muttersubstanzen lange Zeit nicht erhalten worden, ihre Herstellung an der leichten Oxydierbarkeit des ganzen Atom- cheiterte.

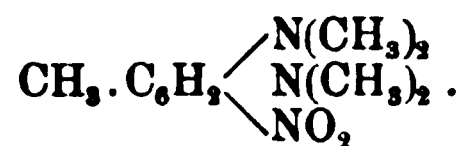
Die Ausnahme ist im Jahre 1896<sup>1</sup> beobachtet, und zwar beim p-Dimethylamidobenzaldehyd, welcher zu dem Zweck folgender- art wird. 14,9 kg Dimethylamidobenzaldehyd werden in 90 kg ar Schwefelsäure gelöst und mit einem Nitriergemisch aus 10 kg re von 40,5° B. und 20 kg konzentrierter Schwefelsäure bei einer übersteigenden Temperatur versetzt. Nachdem alle Salpetersäure t, wird noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. wird in 1000 Liter Eiswasser gegossen. Hierbei scheidet sich der d



ste Beobachtung, daß tertiäre Amine, die aber, wie es nach den erzugebenden Versuchen PINNOWS den Anschein hat, nicht in der substituiert sein dürfen, durch salpetrige Säure nitriert werden, WURSTER und SCHOBIG<sup>2</sup> gemacht, indem sie aus p-Bromdimethylanilin dimethylanilin erhielten.

PINNOWSKI<sup>3</sup> fand im Jahre 1888, daß schon die ersten Tropfen in Nitritlösung in einer essigsauren Lösung des Tetramethyldiamido-  $\text{H}_3\text{—C}_6\text{H}_3\text{—}$   $\begin{smallmatrix} (3)\text{N(CH}_3)_2 \\ (4)\text{N(CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$  eine gelbe Färbung hervorbringen. Bei Zusatz des Nitrits wird die Farbe der Flüssigkeit rötlich, dann fängt die Entwicklung von Stickoxyd an und gleichzeitig wird die Flüssigkeit trübe.

Ausscheidung eines braungelben Öles, welches bald zu gelben Schichten, in mehreren Schichten übereinander gelagerten Tafeln erkennen. Wenn das Natriumnitrit keine weitere Trübung mehr hervorbringt, mit dem Zusatz desselben auf, und überläßt die Flüssigkeit bis zur Klärung der Ruhe. Das ausgeschiedene Produkt wird dann aufgebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, und nach dem Austrocknen wieder umkrystallisiert. Es erweist sich als Nitrotetramethyldi-



Erklärte sich über dieses Ergebnis damals so:

Das Resultat der Analysen war ziemlich unerwartet. Ich hoffte nämlich, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamidotoluol, von C. WURSTER und E. SCHOBIG bei dem Tetramethyldiamido-

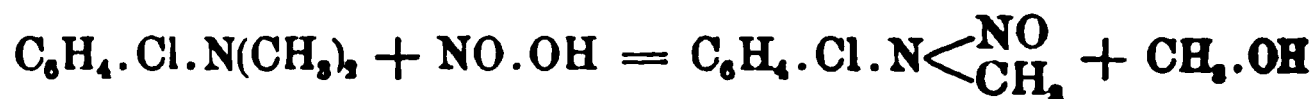
benzol beobachteten Vorgang, unter Abspaltung einer Methylgruppe Nitrosamin des Trimethyldiamidotoluols entstünde. Dagegen fand eine einfache Nitrierung statt, unter Bildung eines Mononitrotetramethyltoluols.

Nach den sich hier anreihenden Mitteilungen KOCHS muß er das Vorhandensein von Nitrosamin in der Mutterlauge übersehen haben.

KOCH<sup>1</sup> versetzte die saure gekühlte Lösung des p-Chlordimethyl-anilins  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} Cl \\ N \\ CH_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$  mit der berechneten Menge Nitrit, und erhielt eine trübe Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt nach einigem Stehen reichliche Menge roter Krystalle absetzt, die man durch wiederholtes krystallisieren aus wenig siedendem Alkohol rein erhält. Sie erwies sich als Nitrochlordimethylanilin.

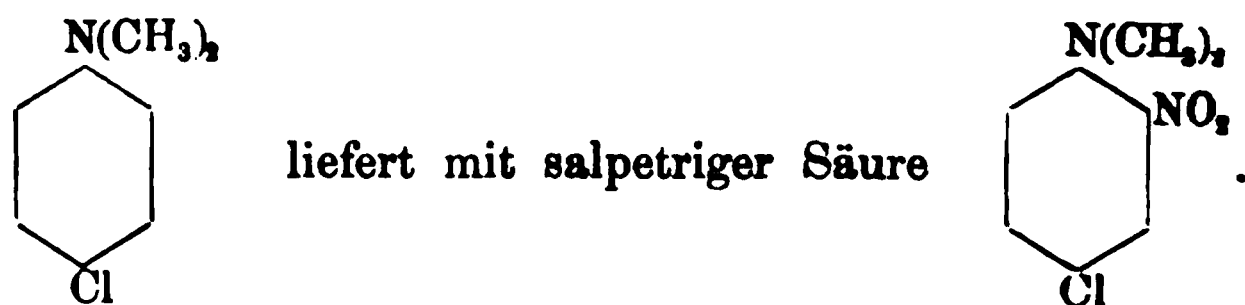
Die Entstehung des Nitrokörpers findet ihre Erklärung dadurch, daß ein Teil des Chlordimethylanilins unangegriffen bleibt; versetzt man die von den roten Krystallen abfiltrierte saure Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali, so erhält man einen Anteil der Base unverändert zurück.

Neben der Nitroverbindung erhielt er auch ein Nitrosamin



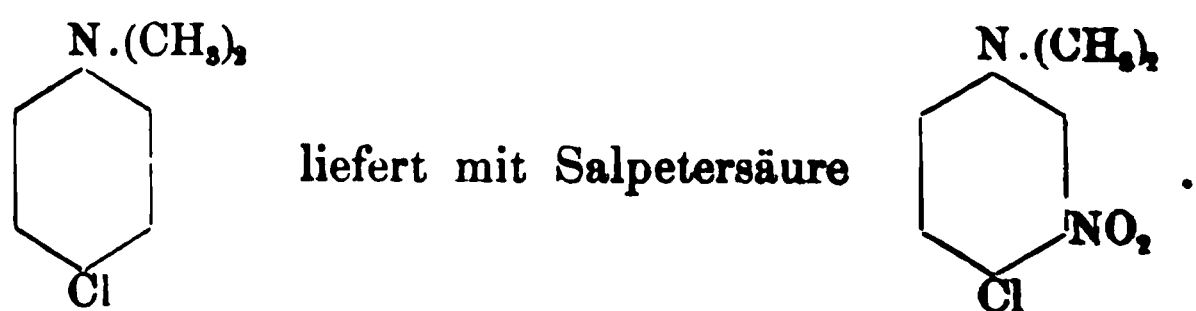
in ziemlicher Menge, das sein Entstehen der angegebenen Gleichung danken soll.

Wie PINNOW<sup>2</sup> dann im Jahre 1898 nachgewiesen hat, entstehen bei der Reaktion Orthoverbindungen, indem es allgemeine Regel ist, daß die Nitrierung p-substituierter Dialkylaniline mittels salpetriger Säure in der Orthostelle zur Dialkylamidogruppe erfolgt.



Salpetrige Säure scheint daher nicht nitrierend auf tertiäre Amine zu wirken, wenn die Orthostelle besetzt ist.

Die Verwendung von Salpetersäure zum Nitrieren des Chlordimethylanilins liefert die m-Nitroverbindung. Denn als PINNOW 2,5 g von 14 ccm konzentrierter Schwefelsäure löste und 1,6 g Salpetersäure vom Gew. 1,4, die mit 2,2 ccm konzentrierter Schwefelsäure verdünnt waren, Kühlung mit Eis und Kochsalz hinzugab, fiel auf Verdünnen mit Wasser und Zugabe von Soda das m-Nitro-p-chlordimethylanilin aus.



<sup>1</sup> B. 20. 2459. — <sup>2</sup> B. 31. 2982.

nach HÄUSERMANN und BAUER<sup>1</sup> zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin, dessen Darstellung aus Diphenylkalium wir bei den Diazokörpern finden, in der 15fachen Menge Eisessig etwas mehr als in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit, so scheidet sich ein Niederschlag ab, aus welchem sich durch oft wiederholtes Umkrystallisieren goldglänzende Nadelchen erhalten lassen.

Man erhält sich auch in diesem Falle eine Mononitroverbindung gebildet, jedoch auch kleine Mengen höher schmelzender Produkte entstehen.

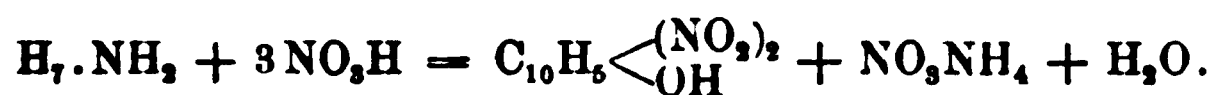
Man vermeidet die Zugabe von Salpetersäure zu der Lösung des Amins in Eisessig, da eine Mononitroverbindung nicht erhalten werden.

### Verhalten der Diazokörper gegen Salpetersäure und salpetrige Säure.

Um die Amine reihen wir jetzt das Verhalten der Diazokörper gegenüber Salpetersäure und salpetriger Säure, denn die Gewinnung der Diazokörper aus Anilinen ist doch eine der einfachsten Operationen.

Man beobachtet ihr Verhalten meist statt zu nitrierten Amidinen zu Phenolen, nicht aber die Methode SANDMEYERS auf diesem Wege an die Diazogruppe geradezu die Nitrogruppe zu bringen.

Der Entdecker der Diazokörper, wies im Verlaufe seiner Untersuchungen diese Körper schon nach, daß sie beim Erwärmen mit Salpetersäure zweifach nitrierte Phenole übergehen. Daraus erklärt sich, daß, wenn man mit überschüssiger Salpetersäure kocht, man Dinitrophenole erhält. Hat BALLO<sup>2</sup> diese Reaktion beobachtet und bemerkt, daß man Anilin mit Salpetersäure von selbst erhitzt und das Endprodukt Binitronaphtol ist. Er stellte jener Zeit die historisch interessante Gleichung auf:

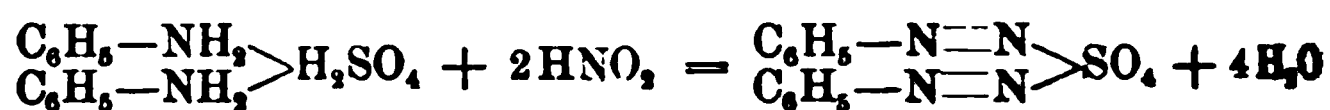


Der Vorzug des Verfahrens ist speziell bei diesem Körper eine vor-

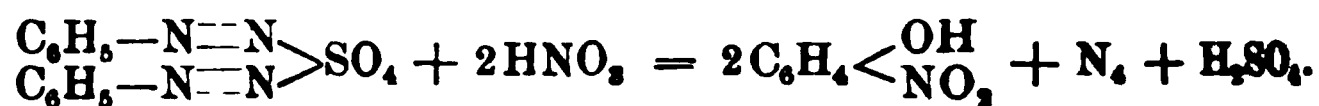
herausgehende und WILD<sup>3</sup> versuchten dann viel später, ob bei Anwendung von Salpetersäure auf den Diazokörper sich Mononitrophenole bilden.

Der Erfolg bestätigte ihre Erwartungen. Sie führten das Anilin in Mononitrophenol über. Nachdem 93 g desselben in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 2 Liter Wasser gelöst waren, wurde die Lösung mit Eis gekühlt und 69 g Natriumnitrit gegeben. Einige Tage später wurden 119 g Salpetersäure von 1,335 spez. Gew. = 63 g HNO<sub>3</sub> zugegeben, und hierauf das Ganze am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Stickstoffentwicklung erhitzt. Nach Umkehrung des Kühlers wurde alsdann das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstand bleibt das Paranonitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Von beiden Isomeren erhält man etwa

die gleichen Mengen in vorzüglicher Ausbeute. Die Umsetzung erfolgt, wenn wir vom schwefelsauren Anilin ausgehen, nach den Gleichungen:



und



Paratoluidin gab ebenfalls gute, Orthotoluidin mäßige und Naphtalin geringe Ausbeute. Namentlich von letzterem ist dieses bemerkenswert, es doch so ausgezeichnete Ausbeuten an Dinitronaphtol giebt.

DENINGER<sup>1</sup> nitrierte ebenfalls Amine erfolgreich mit salpetriger Säure, wobei also wieder das Endergebnis Nitrophenole waren.

Die Ausbeuten, welche ihm zufolge sehr gute sein können, hängen durchaus von den Versuchsbedingungen ab. Um von Anilin zu Nitrophenol zu kommen, verfährt man am besten folgender Art: 10 g Anilin, 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 80 ccm Wasser werden zusammengebracht und auf 15° abgekühlt. Dann setzt man ca. 300 g käufliches Natriumnitrit in Wasser gelöst so zu, daß das erste Drittel unter Abkühlung, der Rest ziemlich rasch und, ohne zu kühlen, zufließt. Die Lösung wird in ein großes Gefäß in ein kochendes Wasserbad gestellt und sofort mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (50 ccm Säure und 50 ccm Wasser) so zugegeben, als es die heftige Einwirkung gestattet, zugegeben. Sobald die Reaktion vorüber, destilliert man mit Wasserdämpfen die entstandene Orthoverbindung ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Salzsäure gewinnt man aus dem Rückstand die Paraverbindung. Ausbeute 4,7 g Ortho- und 3,3 g Nitrophenol.

Arbeitet man mit Körpern, deren Parastelle besetzt ist, z. B. Tolidin, so wird die Ausbeute fast eine theoretische.



So lieferten 50 g Tolidin ca. 70 g Dinitrodikresol.

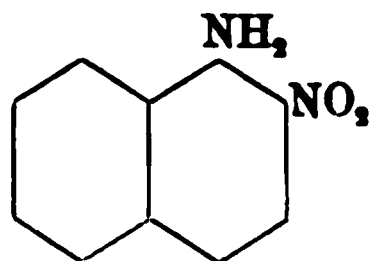
SANDMEYER<sup>2</sup> hat also nach seiner Methode, über die wir auf der schon Seite 358 hörten, sogar ermöglicht, Amidogruppen aromatischer Verbindungen über die Diazoverbindungen hinweg in Nitrogruppen überzuführen. Anilin, 50 g Wasser und 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) wurden gelöst und allmählich unter Kühlung 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde langsam zu einer in einem Reagenzglas befindlichen Kupferoxydulmischung gegossen; das Ganze blieb eine halbe Stunde stehen, weil die Stickstoffentwicklung so lange andauerte. Durch Destillieren wurden schließlich 5 g Nitrobenzol gewonnen.

Die zu derartigen Umsetzungen nötige Kupferlösung gewinnt man so: 20 g krystallisierter Kupfervitriol (2 Mol.) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker werden in 100 ccm Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g 1

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 40. 298. — <sup>2</sup> B. 20. 1494.

ser auf einmal zugesetzt. Sobald unter Umschütteln alles Kupferoxydul verwandelt ist, wird rasch abgekühlt, und die Mischung zur Menge des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt.

Praktisches Interesse gewinnt dieses Verfahren natürlich erst, wenn es sich um Amidokörpern, die nicht aus zugehörigen Nitrokörpern erhalten werden können, sondern Nitrokörper darzustellen. So z. B. läßt sich  $\beta$ -Nitronaphtalin nicht aus Naphtalin gewinnen, sondern ist nur auf einem mühevollen Wege erhalten worden. Diese mußten aus der alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -nitronaphtalin



mit gleichem Volum Schwefelsäure versetzen, viel überschüssiges Äthyl-Äther zugeben, erwärmen und dann mit Wasser fällen. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe wird in die Diazogruppe überzuführen, und diese mit Alkohol zu kochen, wobei bekanntlich durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird, indem der Körper in Aldehyd übergeht. Es mußte also eine direkte Gewinnung von  $\beta$ -Nitronaphtalin aus  $\beta$ -Naphtylamin, welches man aus  $\beta$ -Naphtol durch Reduktion von Ammoniak erhält, auch bei geringer Ausbeute als die einzig darstellbare Art erscheinen.

Man fand sich  $\beta$ -Naphtylamin nur bei überschüssiger Säure gut diazotieren zu lassen. Es wurde dementsprechend auch mehr als die theoretische Menge Natriumnitrit genommen, ferner auf ein Molekül Kupferoxydul nur ein halbes Molekül  $\beta$ -Naphtylamin gerechnet, um durch einen Überschuss des ersteren die mangelnde Löslichkeit zu kompensieren.

10 g  $\beta$ -Naphtylamin (7 g) wurde in die siedende Mischung von 15 g Natriumnitrit (spez. Gew. 1,4) und 250 g Wasser eingetragen, die Lösung abgekühlt und der Brei von Naphtylaminnitrat durch Zusatz von 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser in eine Lösung von Diazonaphtalinnitrat übergeführt.

Etwa 20 Minuten nach der Vereinigung mit dem Oxydul wurde die Mischung mit so viel Alkohol versetzt, bis der voluminöse Schaum verloren war, dann noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und destilliert, und zwar so lange unter zeitweiser Ersetzung des ablaufenden Wassers, als das Wasser getrübt überging. Die aus dem Rückstand abfiltrierten Krystalle wurden zur Vertreibung von etwas zugleich mit dem Naphtalin in einem Schälchen etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert  $\frac{1}{2}$  g reines  $\beta$ -Nitronaphtalin.

### Nitrieren aliphatischer Körper.

Das Nitrieren aliphatischer Amidokörper haben wir im Zusammenhange mit dem der aromatischen Amidokörper bereits kennen gelernt. Daran wollen

<sup>1</sup> B. 19. 287.

wir als weiteren Übergang die zweite Körperklasse mit geradliniger stoffkette schließen, deren Konstitution ebenfalls ein den aromatischen ähnliches Verhalten erwarten läßt. Es handelt sich dabei um die Alkohole. Sie enthalten wie die ringförmigen Phenole die Gruppe  $\equiv$  wobei die drei Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms direkt an anderen stoffatomen haften, wofür die einfachsten Beispiele das Phenol und methylkarbinol sind.



Soll hier statt Nitrierung Oxydation stattfinden, so muß Zerstörung des Moleküls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung der Nitrierung günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen geleitet, ließ LIEBIG HAITINGER<sup>1</sup> die Einwirkung von Salpetersäure auf den tertiären Butylalkohol, also das Trimethylkarbinol, untersuchen.

Nachdem er den Alkohol zu der kalt gehaltenen Salpetersäure allmählich zufließen lassen (diese Methode erwies sich als die beste), schloß schließlich zu einer Flüssigkeit, die er mit entwässertem salpetersaurem Kalk trocknete, und welche sich als Nitrobutylen erwies; die Ausbeute betrug bis 10% des angewandten Alkohols. An einer anderen Stelle<sup>2</sup> berichtet er, wie man denselben Körper auch erhalten kann, wenn man Isobutylalkohol in langsamem Strome durch einen Absorptionsturm leitet, in welchen oben Salpetersäure in solcher Menge tröpfelt, daß das abfließende Gas grün gefärbt ist. Nitroäthylen ist aber auf diesem Wege kaum zu gewinnen.

Sehr ausführliche Versuche über die direkte nitrierende Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hat KONOVA<sup>3</sup> angestellt. Man erhält ein kaum entwirrbares Gemisch von nitrierten Kohlenwasserstoffen, so daß die Methode wenig erfreuliches ergibt.

Von allgemeinerer Brauchbarkeit zur Gewinnung nitrierter aliphatischer Körper sind eigentlich nur die zwei folgenden Methoden, von denen die zweite eine Tochter der ersten ist.

Läßt man nämlich salpetrigsaures Salz, und zwar am besten salpetrigsaures Silber, auf halogenisierte Kohlenwasserstoffe wirken, so gehen diese durch doppelte Umsetzung in Nitrokohlenwasserstoffe über, und solche Nitrokohlenwasserstoffe lassen sich dann mit anderen aliphatischen Körpern durch Kondensation zusammenschweißen, so daß auch in diese die Nitrogruppe gelangt, was wir bereits Seite 633 kennen lernten.

Daran haben wir dann noch Methoden von geringerer Anwendbarkeit anfügen zu schließen.

Die Verwendung des salpetrigsauren Silbers rührt von V. MEYER her. Die wenigen vor Auffindung seiner Methode dargestellten aliphatischen Körper finden sich auf den ersten Seiten seiner Mitteilungen zusammengestellt.

<sup>1</sup> Ann. 193. 368. — <sup>2</sup> M. Ch. 2. 286. — <sup>3</sup> B. 27. R. 468.

<sup>4</sup> Ann. 171. 18.



Darstellung des Silbernitrits erfolgt nach ihm zweckmässig so: konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g) werden warm miteinander gemischt und erkalten gelassen. Der Niederschlag Silbernitrit ist dann leicht und schnell auswaschbar. Die Darstellung Nitroäthans führt er in folgender Weise aus:

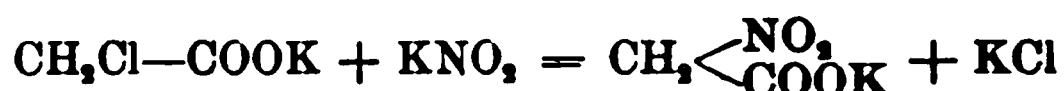
Das so dargestellte Silbernitrit wurde in einen geräumigen Rundkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war, gegeben. In der einen Durchbohrung ist er mit einem grossen und weit gerichteten Kühler verbunden; durch die andere geht der Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Silber und Jod können in diesen Versuchen nicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei Versuchen mit Bleinitrit gelang die Reaktion nicht. Bromäthyl, Chloräthyl, Äthylenbromid wirken auch beim Kochen nicht auf Silber-

wurden nun 1700 g Jodäthyl allmählich zum Silbernitrit fliessen lassen und zwar ganz ohne den Kolben zu bewegen, was für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmässig ist. Das Jodür wurde ohne Kühlung in solchen Intervallen zugelassen, dass die Flüssigkeit fortwährend lebhaft kochte, aber doch nicht zu rasch, um ein Übersteigen zu vermeiden. Schliesslich wird noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Bei dem Ende des Verfahrens bleibt die lästige Bildung von kompakten Klumpen Silbernitrit aus, und ist ein Vermischen des Nitrits mit Sand, welches die Gewinnung des Silbers so ausserordentlich erschwert (da der Sand beim Erhitzen des Jodsilbers mit Soda ein Übersäumen durch Kohlensäurebildung fast unvermeidlich macht), alsdann ganz überflüssig. Durch fraktionierte Destillation wurde das Nitroäthan erhalten. Man erhält fast bei diesen Versuchen 50% der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint, dass bei der Reaktion nahezu gleiche Mengen von Äthylnitrit und Nitroäthan entstehen. Während mit Äthyljodid sich also die Umsetzung vollzog, verhielt es sich beim Allyljodid, Methylenjodid und ähnlichen Verbindungen. Es wurden stickstoffhaltige Öle, die nicht zu reinigen möglich schienen. 20 Jahre später fand dann MEYER, dass solche Öle auf Zusatz von Natriumäthylat (als nicht versucht wurde) die Natriumverbindung des Nitrokohlenstoffs sofort in reinem Zustande liefern, und führte die experimentelle Untersuchung zusammen mit ASKENASY<sup>1</sup> aus. Jodallyl ward mit dem dreifachen Volum Äther verdünnt und dann mit Silbernitrit umgesetzt. Die fast farblose Lösung des Reaktionsproduktes wurde abfiltriert, der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach sechs Stunden hatte sich ein wenig Silbersalz abgeschieden. Dem Filtrat von diesem wurde ein solches Volumen absoluten Alkohols zugefügt und diese Lösung nun mit alkoholischem Natriumäthylat gefällt. Nachdem der Niederschlag abgeseiht und platten getrocknet ist, kommt man von ihm zum Nitropropylen z. B., indem man ihn in Wasser löst, dieses mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure versetzt und nunmehr ausäthert.

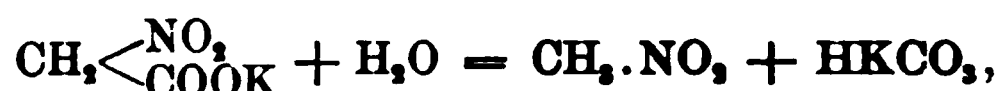
REIBISCH<sup>2</sup> hat auf Veranlassung KOLBES salpetrigsaures Kalium auf salpetersaures Kalium wirken lassen. 3 Teile des ersteren wurden auf

25. 1701. — <sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 2. 8. 816.

1 Teil des letzteren verwandt. Die Konzentration der Lösungen scheint keine Einwirkung auf die Ausbeute zu sein. Des starken Schäumens halber nimmt man aber besser verdünnte Lösungen. Bei Anwendung von 100 g chlorsäure bekommt man etwa die Hälfte, bei Verarbeitung von 200 g Mengen nur etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute an „Nitromethan“. Die sehr unbeständige Nitroessigsäure geht nämlich sofort in, wie wir schon sagen, Nitromethan über, indem sich folgende Umsetzungsgleichungen ver-



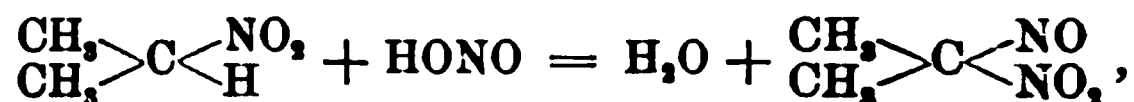
und



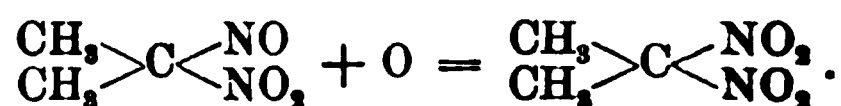
sich also neben Nitromethan Kaliumbikarbonat bildet.

Die Darstellung von zweifach nitrierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe ist nur auf Umwegen möglich.

MEYER und LOCHER erhielten beispielsweise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäres Nitropropan das Propyl-Pseudonitrol



und dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Dinitropropan



FORCRAND<sup>1</sup> will aus bromessigsäurem Äthyl und Silbernitrit saures Äthyl gewonnen haben. Die Flüssigkeit ist nach ihm so instabil, daß er sie nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte, doch hat SCHOLL<sup>2</sup> gezeigt, daß der Nitroester sich hierbei gar nicht bildet.

Von weiteren indirekten Methoden mögen noch angeführt sein:

BEWAD<sup>3</sup> hat gefunden, daß die Einwirkung von Zinkalkylen auf einfache Brom- und Chlornitroverbindungen zur Synthese weiterer Nitroparaffine brauchbar ist. Ihm lieferten sekundäres Bromnitropropan, Zinkmethyl z. B. tertiäres Nitropropan. Der Verlauf der Reaktion ist durchaus nicht glatt, aber man gelangt doch mit Sicherheit zu den gewünschten Körpern.

Auf dem merkwürdigen Wege der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Tribromanilin kam LOSANITSCH<sup>4</sup> zu einem Spaltungsprodukt, welches sich als Dibromdinitromethan  $\text{Br}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$  erwies.

Daß salpetrige Säure auch die Entstehung nitrierter aliphatischer Verbindungen veranlassen kann, hat BILTZ<sup>5</sup> beobachtet. Er kam vom Diodoäthyl zum Nitrotrijodäthyl, als er durch eine ätherische Lösung von Diodoäthyl während fünf Stunden einen nicht zu heftigen Strom salpetriger Säure, die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd gewonnen ward, wobei der Äther von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Bald nach Beginn des Re-

<sup>1</sup> Cr. 88. 974. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1900. 650. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 48. 345.

<sup>4</sup> B. 16. 2731. — <sup>5</sup> B. 30. 1209.





	Seite
<i>aus Diazobenzol</i> . . . . .	763
<i>Phenol</i> . . . . .	718. 753
<i>sführliches über Nitrierung der</i> . . . . .	757
<i>htalein aus Phenolphtalein</i> . . . . .	738
<i>usführliches über Nitrierung der</i> . . . . .	737
<i>zol aus Axoxybenzol</i> . . . . .	743
<i>d aus Nitrobenzanilid</i> . . . . .	776
<i>min aus Acetdiphenylamin (durch verd. <math>HNO_3</math>)</i> . . . . .	730
<i>us Dinitronaphthol</i> . . . . .	727. 741

## Oxydieren.

lationsmittel haben etwa folgende Substanzen Verwendung

ulfat, Amylnitrit, Arsensäure, Azobenzol,  
 anat, Bariumsuperoxyd, Bleinitrat, Bleioxyd, Bleisuperoxyd,  
 Brom, Bromsäure,  
 l, Chlorjod, Chlorkalk, Chlorsäure, Chromsäure, Chromylchlorid,  
 senchlorid, Eisenoxydhydrat, Eisenoxydsulfat,

Kaliumferricyanid, Kaliumhydroxyd (schmelzendes), Kalium-  
 nmanganat, Kaliumperchlorat, Kaliumperkarbonat, Kaliumper-  
 aliumpersulfat, Kaliumpyrochromat, Kupferacetat, Kupferchlorid,  
 ; (alkalische), Kupferoxyd, Kupfersulfat, •  
 erstoff),  
 yd,  
 omit, Natriumhypochlorit, Natriumnitrit, Natriumpyrochromat,  
 roxyd, Natronkalk, Nitrobenzol,

platinierter Asbest, Platinmohr, Platinschwarz),  
 at, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Quecksilberoxyd,  
 alpetrige Säure, Schwefelsäure, Silberacetat, Silbernitrat, Silber-  
 ulfat, Stickstofftetroxyd, Sulfomonopersäure,  
 roxyd,  
 at, Zinnchlorid,  
 n durch Umlagerung.

### Anwendung von Lösungsmitteln.

der Lösungsmittel für zu oxydierende Substanzen ist dadurch  
 s sie ihrerseits gegenüber den Oxydationsmitteln beständig sein  
 i meisten Fällen sollen sie sich auch mit ihnen mischen bezw  
 sen, wodurch Kohlenwasserstoffe und ähnliches nur in be-  
 fse Anwendung finden können.

Der größte Teil der Oxydationen wird daher in wässriger Lösung durchgeführt. Sehr viel Verwendung findet aber auch der Eisenchlorid, seinerseits sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist. Eisenchlorid wird weder von Salpetersäure noch Chromsäure, noch Braunstein und Schwefelsäure angegriffen; auch gegen Jodsäure und Überjodsäure<sup>1</sup> scheint sie beständig zu sein. Danach wird sie also den meisten hier in Betracht kommenden Oxydationsmitteln widerstehen. Kaliumpermanganat oxydiert sie allmählich zu Kohlensäure und Wasser und nach LOSSEN<sup>2</sup> in Gegenwart von oxalsaurem Kalium. Weiter kommen auch gelegentlich Äther, Alkohol als Lösungsmittel in Betracht (siehe auch Seite 135).

### Allgemeines über Oxydationswirkungen.

Auch für Oxydationen giebt es Überträger, wenn sie auch im Laboratorium bisher lange nicht die Wichtigkeit der Halogenüberträger haben. Altbekannt ist die Wirkung des feinverteilten Platins bei Oxydation mit Luft, bei welcher sich auch manche Salzlösungen bewähren. Wenn man bei Oxydationen mit Nitrokörpern, wobei namentlich Nitrobenzol in Betracht kommt, Eisenchlorür zu. Von ganz besonderem Interesse ist, daß es in Gegenwart von Quecksilber gelingt, Naphtalin mittels Salpetersäure in Phtalsäure überzuführen. Da diese vor wenigen Jahren die Oxydationsmöglichkeit in Deutschland die Grundlage für die technische Herstellung des künstlichen Indigos infolge Verbilligung der Phtalsäure ist, haben Sauerstoffüberträger hierdurch plötzlich ein sehr erhöhtes Interesse erlangt.

Zur Überführung mancher Körperklassen in bestimmte Derivate sind einzelne Oxydationsmittel besonders brauchbar, zumal, wenn es sich um handelt, die Oxydation nicht zu weit zu treiben. So oxydiert man Alkohole zu Aldehyden, wenn man keine besonderen Schutzmittel anwenden will, noch am besten mittels wässriger Chromsäurelösung, da nach PHTAL das Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure zu heftig wirkt, indem es zur Entstehung von Säure und Säureester aus dem Alkohol und dem Aldehyd Veranlassung giebt.

Aber gerade auf dem Gebiete der Oxydation zu Aldehyden hat in den letzten Jahre außerordentliche Erfolge erzielt, einmal, indem man im Braunstein ein Mittel zur direkten Gewinnung aromatischer Aldehyde aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen auffand, und zweitens, indem man dem Oxydationsgemisch Substanzen zusetzt, die den Aldehyd im Entstehenmomente binden, und so der Weiteroxydation entziehen. Wir werden sehen, daß dieses in Form von Benzylidenverbindungen oder Acetaten u. dgl. erfolgt, worüber wir näheres namentlich bei den Oxydationen mit Chrom und Kupferchlorid finden.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> GMELIN. *Handbuch* 4. Aufl. 1. 625. — <sup>2</sup> *Ann.* 148. 144. — <sup>3</sup> *B. & C.*

<sup>4</sup> Wir wollen nicht unterlassen, hier auch auf eine neue allgemeine Isolierung von Aldehyden hinzuweisen. Wir werden nämlich in diesem Kapitel häufig der Darstellung von Aldehyden und ihrer Abscheidung namentlich ihrer Bisulfitverbindungen begegnen. Neuerdings ist nun folgende weitere Reinigungsmethode für dieselben hinzugekommen, die dadurch von besonderem Interesse ist.

nicht nur die Aldehydgruppe bedarf eines solchen Schutzes, sondern Temperaturen ist schliesslich auch die Hydroxylgruppe geschützt. Dieses gilt besonders in dem Falle, wo Anthracenabkömmlinge mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur hydroxyliert werden. Ist sich nun als Schutz der Zusatz von Borsäure, indem sie sich *in statu nascendi* vorhandenen Hydroxylgruppen verestert, welche bei der hohen Temperatur in Gegenwart der Schwefelsäure so sind, daß Verkohlung nicht eintritt.

Die Oxydation der Homologen des Benzols gilt, daß alle diese mit nur einer Seitenkette schliesslich in Benzoesäure übergehen. Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so kann man eine nach der anderen wobei zuerst die längere Seitenkette der Oxydationswirkung verfallen. In solchen Fällen pflegt man Salpetersäure, die mit 3—4 Teilen Wasser verdünnt, zu benutzen, obgleich hierbei die Bildung von ein wenig Nitrobenzol zu vermeiden ist, denn mit Chromsäure gelingt z. B. eine Oxydation bei Orthokörpern überhaupt nicht.

Gruppen, welche sich zu Halogenatomen in der Orthostellung am Benzol befinden, sollen von sauren Oxydationsmitteln<sup>1</sup> nur sehr schwer

von manchen Mängeln, an denen die Abscheidung mittels Bisulfit leidet,

z. B. die der Terpenreihe, sind nämlich empfindlich gegen auch gegen Bisulfit, andere wieder, z. B. Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, unter gewissen Bedingungen das Molekül des Bisulfits und bilden Hydroxysulfonate, aus denen die Aldehyde nicht wieder regeneriert werden können. Verfahren (*D. R.-P.* 124229 [1901]) gestattet nun die Vermeidung jeder alkalischen Reaktion. Es besteht darin, daß man zunächst das Aldehydgemisch mit einem Erdalkalisalz einer aromatischen Amidokarbon- oder -sulfon-Verbindung in wässriger Lösung innig mischt. Die Verbindung des Aldehyds mit dem Salz ist schwer löslich und fällt fast vollständig aus.

Benzaldehyd sich mit naphthionsaurem Natrium  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}^{(\alpha_1)}_{(\alpha_2)}$  verbindet, dieser Verbindung wieder abgespalten werden kann, ist bereits von ERDMANN (1925) mitgeteilt worden, aber die Verbindung ist ziemlich wasserlöslich, wegen liegt es mit seiner Verbindung mit dem naphthionsauren Barium  $N.C_{10}H_6-SO_3Ba$ . Dazu kommt, daß man den Aldehyd aus der Verbindung dem Salz meist durch einfache Dampfdestillation ohne vorherigen Zusatz wieder gewinnen kann.

Man z. B. 1000 Teile einer Lösung von Benzaldehyd in Toluol mit einer 10prozentigen Lösung von naphthionsaurem Barium mehrere Stunden kochen, zerfällt sich der gesamte Benzaldehyd in Verbindung mit dem Salz als nahezu farblose Masse ab. Sie wird durch Filtrieren vom Toluol und der Mutterlauge abgetrennt und kann nach gutem Auswaschen direkt der Dampfdestillation unterworfen werden, bei der Benzaldehyd in reinem Zustande übergeht.

Man 100 Teile Cuminöl mit 1500 Teilen einer 10prozentigen Lösung von naphthionsaurem Calcium, so scheidet sich seine Verbindung mit dem Cuminaldehyd als gelben Krystallen aus.

Man 100 Teile Cassiaöl mit 1800 Teilen einer 10prozentigen Lösung von naphthionsaurem Barium, so scheidet sich das Kondensationsprodukt des Zimtaldehyds als Salze als weißgelber Krystallbrei aus.

Man 100 Teile einer Mischung von Phenol und Salicylaldehyd mit 1000 Teilen einer 10prozentigen Lösung von naphthionsaurem Barium mehrere Stunden gut durchkochen, zerfällt sich auch hier das Kondensationsprodukt abgeschieden. Durch Filtrieren abgetrennt und dem Phenol getrennt, destilliert nach Zusatz der nötigen Menge Schwefelsäure aus ihm im Dampfstrom reiner Salicylaldehyd ab.

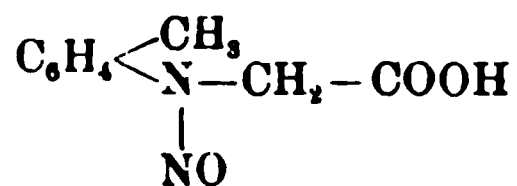
4. 3778.



und langsam angegriffen werden, wie denn überhaupt Halogenation von am gleichen Ringe befindlichen Methyl erschweren, Methyl schützende Kraft wächst mit der Anzahl der Halogen.

Substituierte Benzoesäuren und die ihnen entsprechende des Naphtalins u. s. w. kann man einmal durch Substitution und der ihr entsprechenden Säuren erhalten, andererseits ist ein barer Weg zu ihrer Darstellung die Oxydation von substituierten des Benzols u. s. w., die vielleicht hinsichtlich der Stellung, die sie die Substituenten enthalten, besondere Vorteile bieten. p-Nitrobenzoesäure durch Oxydation von p-Nitrotoluol, p-Nitro-ähnlichen Derivaten erhalten. Dabei hat sich denn ergeben, m- und p-Derivate am besten mit dem Chromsäuregemisch, mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat oxydieren.

Sind amidierte Körper zu oxydieren, ohne daß die Amidgruppe angegriffen werden soll, so ist sie auf irgend eine Weise gegen die Wirkung zu schützen. Dieser Schutz wird zumeist noch durch Acetylierung, aber, wie wir auf Seite 218 uns ausdrückten, ist dieses gewöhnlich nicht viel mehr als ein Herumtappen. So werden wir sehen, daß die Oxydation der Tolylamidoessigsäure des Tolylglycins  $C_6H_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$  zur Phenylglycinkarbonsäure  $C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$ , die wir wegen ihrer Überführbarkeit in Indigo von so großer Wichtigkeit gehalten haben, das Acylieren wenig bewährt, während in ihrer Nitrosoverbindung



sich das Methyl leicht zur Karboxylgruppe oxydieren läßt, daß dieses geschieht, ohne daß gleichzeitig die Nitrosogruppe zerstört wird, was gewiß noch ganz besonders merkwürdig ist.

Ist die anfangs durch die Oxydation entstehende Substanz oxydation leicht zerstörbar, so überschichtet man auch die Verbindung mit einem passend gewählten Ausschüttelungsmittel, und entzieht durch den Zusatz des Oxydationsmittels den entstandenen Körper der weiteren Einwirkung. In solchen Fällen kann auch die Temperatur niedrig zu erhalten, von großem Nutzen sein.

Ist der oxydierte Körper mit Wasserdampf flüchtig, während der Zugabe des Oxydationsmittels durch die Flüchtigkeit

In manchen Fällen ist der geistvolle Ersatz einer anderen an ihrer Stelle benutzte Umsetzung selbst der Ausführung vorzuziehen, wofür wir ein Beispiel in der Oxydation von o-Nitrohippuraldehyd auf Glycerinblei weiterhin finden. Ganz besonders merkwürdig ist es, wenn die Oxydation überhaupt nicht zum Ziele führen und auffallenderweise nicht, den o-Nitrohippuraldehyd  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2$  zur o-Nitrohippursäure  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2$  zu oxydieren.

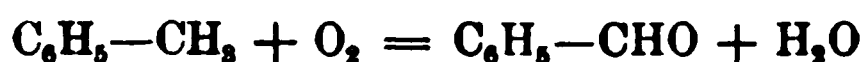
<sup>1</sup> B. 27. 3094.

lahin unbekannten Verbindung leicht, als er Glykokoll nach BAUMANNschen Methode nitrobenzoylierte.



abweichenden Resultaten die Anwendung verschiedener Oxy-  
f das gleiche Ausgangsmaterial führen kann, ersehen wir aus  
uns zugleich zeigt, wie wichtig es ist, richtige Oxydationsmittel  
ren Herausfinden allerdings oft einem glücklichen Zufall zu

Wir haben oben angenommen, daß in den Homologen des  
ethylgruppe gleich zur Karboxylgruppe oxydiert werden soll.  
it doch aber nichts im Wege, daß der Prozeß nur bis zum  
lehyd führt, Toluol also z. B. zu Benzaldehyd



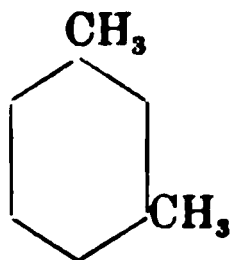
esäure oxydiert wird



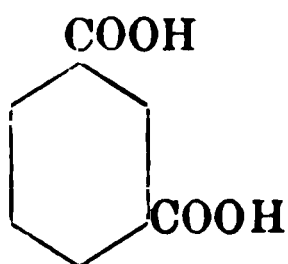
amszwecke gelingt dieses seit 1881 mit Hilfe des Chromyl-  
em aber vor kurzem gefunden wurde, daß diese Oxydation  
aunstein (siehe bei diesem) und Schwefelsäure ausführbar ist,  
ol auf diesem Wege zu o-Nitrobenzaldehyd oxydiert, der da-  
zugänglich geworden ist, daß von ihm ausgehend in Frank-  
etische Indigo dargestellt wird. Wieder sehen wir, wie gerade  
se anregend und befruchtend auf das Studium der Oxydations-  
gewirkt hat.

at wohl zuerst einige direkte Versuche über die verschiedene  
xydationsmitteln anstellen lassen. So ließ er durch REICHARDT  
verschiedener Mittel auf lösliche Stärke prüfen. Kalium-  
neutraler, alkalischer, saurer Lösung, ferner Chromsäure  
ergisch ein, geben jedoch nur unerquickliche braune Produkte.  
Erfolg gab die Verwendung von Chlor und Kupferlösung.  
durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und nachherige  
t Silberoxyd Dextronsäure erhalten werden, und verdünnte  
eferte in der Wärme Kohlensäure und Oxalsäure; rauchende  
Mononitrostärke.

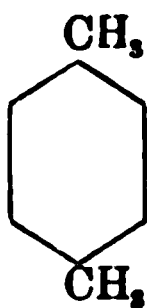
n ist bekannt, daß Metaxylol



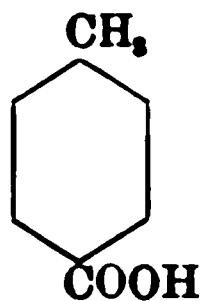
Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen vom Chromsäure-  
htalsäure



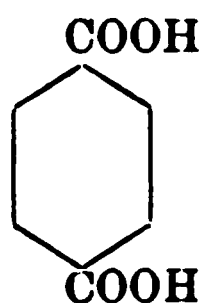
oxydiert wird, während Paraxylol



von ersterem Reagens in Paratoluylsäure

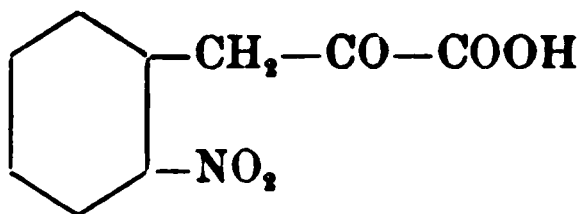


und durch letzteres in Terephtalsäure



umgewandelt wird.

REISSERT<sup>1</sup> kam durch Kondensation von Oxalsäureäthyltoluol mittels Natrium zur o-Nitrophenylbrenztraubensäure



Als er sie a) mit Kaliumpermanganat in saurer sowohl wie alkalischer Lösung behandelte, bekam er als Oxydationsprodukte gleichzeitig o-Nitrobenzoesäure, also  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NC} \end{smallmatrix}$  und o-Nitrobenzoylformaldehyd, welche bei Oxydation mit dem Chromsäuregemisch lieferte wiederum o-Nitrobenzoesäure, aber o-Nitrophenylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ ; Wasserstoffsuperoxyd zur in überschüssigem Alkali gelöste als einziges Oxydationsprodukt o-Nitrophenylessigsäure, Ausbeute 92<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Theorie beträgt, ist das jetzt die b) dieser Säure (siehe die spezielle Ausführung beim c) d) die Einwirkung alkalischer Bromlösung führte zu keinem Produkt sondern ergab 50<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Ausbeute vom o-Nitrobenzylidenacetophenon e) die Einwirkung von Chlorkalk lieferte in schlechter Ausbeute ein Produkt, welcher wahrscheinlich o-Dinitrodibenzylketon ist. f) Die Eigenschaft von Nitrotoluolderivaten, durch Oxydation zu Benzaldehyd oxydiert zu werden, sondern dabei zugleich zu Doppelmolekülen oxydiert zu werden, worüber wir näheres bei der Oxydation mit Natriumhydroxyd

<sup>1</sup> B. 30. 1036.

ASCH und WEILER<sup>1</sup> fanden, daß die Oxydation des reinen Isodurols  
 (1)  
 (2) mit verdünnter Salpetersäure nur äußerst schwierig vor sich  
 (3)  
 (5)  
 schließlich hauptsächlich Nitroderivate und mehrbasische Säuren  
 in höchst geringen Mengen einbasischer entstehen. Sie suchten daher  
 andere Verfahren zum Ziele zu gelangen. a) Durch langsames Ein-  
 trägen in Eisessiglösung von Isodurolo (1 g zu 20 ccm) in eine warme  
 von Chromsäure (1,5 g zu 40 ccm Eisessig = theoretische Menge)  
 in Oxydation ein; doch wurde hierbei ein Teil des Kohlenwasser-  
 stoffes verbrannt und der Rest überhaupt nicht oxydiert. b) Durch ein-  
 erhitzen von Isodurolo mit der theoretischen Menge einer sehr ver-  
 alkalischen Kaliumpermanganatlösung (1 : 120) auf dem Wasserbade  
 neben ganz geringen Mengen von einbasischen Säuren wesentlich  
 e gebildet. c) Durch Salpetersäure 1 : 6 Wasser wurde das Iso-  
 durolo nicht mehr angegriffen, auch nicht nach sehr langem Kochen  
 (unden). d) Durch Erhitzen einer Lösung von 1 g Isodurolo, 5 oder  
 10 ccm Salpetersäure in 30 ccm Eisessig erhielten sie neben etwas unan-  
 gebundenen Kohlenwasserstoff ein gelbes Öl, das in Wasser untersank, sich  
 in Alkalilauge löste und einen höchst widerlichen, isonitrilartigen Geruch  
 hatte. Eine Oxydation des Isodurols mit sehr verdünnter Salpetersäure  
 im geschlossenen Rohr führte endlich zum Ziele. 1 g Isodurolo mit 5 ccm  
 Salpetersäure und 15 ccm Wasser 12 Stunden auf 150° erhitzt  
 lieferte ausschließlich Nitrosäure; allein bei Vornahme der Oxydation  
 bei niedrigeren, wie auch stärker verdünnten Säuremengen bei etwas  
 niedrigeren Temperaturen gewannen sie befriedigende Ausbeuten von ein- und  
 zwei basischen Säuren, und zwar gleichzeitig drei isomere Trimethylbenzoesäuren  
 und zwei isomere Dimethylphtalsäuren.

MEDEBERG und HARNACK<sup>2</sup> teilen mit, daß ihre Versuche, Cholin  
 mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure zu oxydieren, negativ ausfielen,  
 es ihnen bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure leicht gelang,  
 Cholin in Salicin überzuführen.

Es ist Wunder kann es nehmen, daß die Einwirkung von Oxydations-  
 auf das Anilin besonders gut untersucht ist. Hatte doch die Oxy-  
 dation von Anilin, d. h. des toluidinhaltigen Anilins, im Jahre 1859 zum  
 erstenmal geführt und damit der Anilinfarbenindustrie kurz nach ihrer Begründung  
 einen Ruf verschafft, daß sie Farben zu liefern vermöge, welche alles  
 Bekannte an Schönheit überträfen.

Anilin liefert mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure neben Ammoniak  
 Chinon, welches letztere mit dem Chromsäuregemisch quantitativ  
 zu erhalten ist. Kaliumpermanganat oxydiert es in alkalischer  
 Lösung zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure, in saurer Lösung zu  
 Nitrobenzol und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über;  
 in saurer Lösung entsteht außer Azobenzol Nitrobenzol. Durch Behand-  
 lung mit Chlorkalk bei Siedetemperatur liefert es ebenfalls Nitrobenzol. Freie

unterchlorige Säure führt aber zu p-Amidophenol. Wasserstoffsuperoxydiert es in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und benzochinonanilid, in Gegenwart starker Säuren entsteht wahrscheinlich Indulinkörper. Zu einem ähnlichen Körper führt wohl auch die Oxydation mit Quecksilberoxyd. Oxydiert man aber mit Mercurinitrat, so erfolgt Stoffentwicklung, indem bei dieser Art der Oxydation entstehendes Dioxyd diazotierend wirkt, wodurch weiter das Auftreten von Phenyldiazotierung dieser Reaktion verständlich wird. Den größten Teil dieser Reaktion hat BAMBERGER<sup>1</sup> im Jahre 1898 in theoretischer Beziehung völlig aufgeklärt.

### Ammoniumpersulfat.

Das überschwefelsaure Ammonium  $S_2O_8(NH_4)_2$ , welches durch Hydrolyse von schwefelsaurem Ammonium erhalten wird, bildet in Wasser lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung zeigt starke Oxydationseigenschaften von zum Teil ganz besonderer Art. Näheres darüber siehe bei der Monopersäure.

BECK<sup>2</sup> oxydiert z. B. o-Nitrotoluol-p-sulfosäure  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \nearrow NO_2 \\ \searrow SO_3H \end{matrix}$  mittel Ammoniumpersulfat zu o-Nitro-p-sulfobenzoessäure  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow COOH \\ \nearrow NO_2 \\ \searrow SO_3H \end{matrix}$ .

Er vermischt dazu 3 kg rohe Nitrotoluolsulfosäure, die durch Einwirkung von 1 Teil o-Nitrotoluol mit 2 Teilen Schwefelsäure von 40% Gehalt bei Temperaturen über 100° dargestellt ist, mit 8 Liter Wasser und 5 kg Ammoniumpersulfat und erwärmt auf dem Dampfbad, bis das Ammoniumpersulfat zu Ammoniumsulfat regeneriert ist, was nach 10 Stunden eintritt. Man erkennt das Verschwinden des aktiven Sauerstoffs daran, daß man eine kalte, mit Salzsäure angesäuerte Probe der Lösung auf Jodkaliumstärkepapier prüft, welches nicht gebläut werden darf. Die Lösung krystallisiert hernach beim Erkalten die Nitrosulfobenzoessäure aus.

Auch 10 kg symmetrische m-Dioxybenzoessäure<sup>3</sup> sollen z. B. in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit 15 kg Ammoniumpersulfat versetzt werden. Eine Temperatur über 50° ist möglichst zu vermeiden. Nach beendigtem Eintragen der Schmelze etwa 12 Stunden weiter gerührt, sie hat alsdann eine braune Farbe angenommen. Durch Eingießen der Reaktionsmasse in 10 Liter kaltes Wasser wird der Farbstoff in gelben Flocken abgeschieden und abfiltriert und gewaschen werden.

Bei der Besprechung der Oxydation mit Bleisuperoxyd (siehe S. 797) erfahren wir näheres über die Verhältnisse bei der Oxydation von Anthrachinon- bzw. Amidooxyanthrachinondisulfosäuren zu Polyoxyanthrachinondisulfosäuren unter Verlust der Amidogruppe. Ein hierzu geeignetes Oxydationsmittel außer dem Bleisuperoxyd das Ammoniumpersulfat, welches in folgender Weise Verwendung findet.

<sup>1</sup> B. 31. 1525. — <sup>2</sup> D. R.-P. 80165. — <sup>3</sup> D. R.-P. 85390.

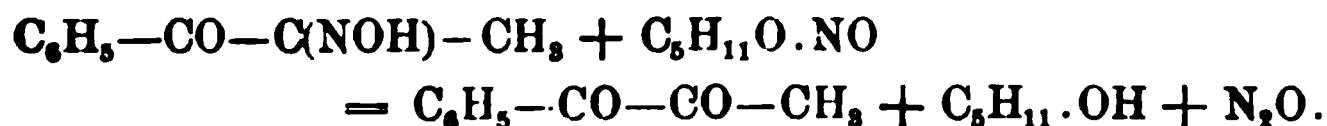
gelinde angewärmten angesäuerten Lösung der Diamidodisulfosäure<sup>1</sup>  $C_{14}H_2O_2 \cdot (OH)_2 \cdot (NH_2)_2 \cdot (SO_3H)_2$  wird die berechnete Menge persulfat, gelöst in wenig Wasser, zugefügt. Trägt man dafür die Temperatur der Lösung zwischen 40 und 60° gehalten wird, kurzer Zeit die Oxydation beendigt und die anfangs intensiv rote Lösung in eine gelborange übergegangen. Aus der Lösung mit Chlorkalium oder Kochsalz das saure Salz der Tetraoxyndisulfosäure  $C_{14}H_2O_2 \cdot (OH)_4 \cdot (SO_3H)_2$ .

### Amylnitrit.

Anschluß an die Beobachtung von CLAISEN und STOCK, daß Amylessigester durch Erwärmen mit Amylnitrit zum großen Teil Benzoylameisensäureester nach der Gleichung



läßt, versuchte MANASSE,<sup>2</sup> ob Amylnitrit nicht ein Mittel wäre, um aus Nitrosoketonen  $\alpha$ -Diketone von der Formel  $R-CO-CO-R$  zu erhalten. In der That ging Nitrosoäthylphenylketon beim Erwärmen mit 1 Mol. Amylnitrit unter Entwicklung von Stickoxydul und Ersatz der Nitrosogruppe durch Sauerstoff in das Benzoylacetyl über, nach der Gleichung:

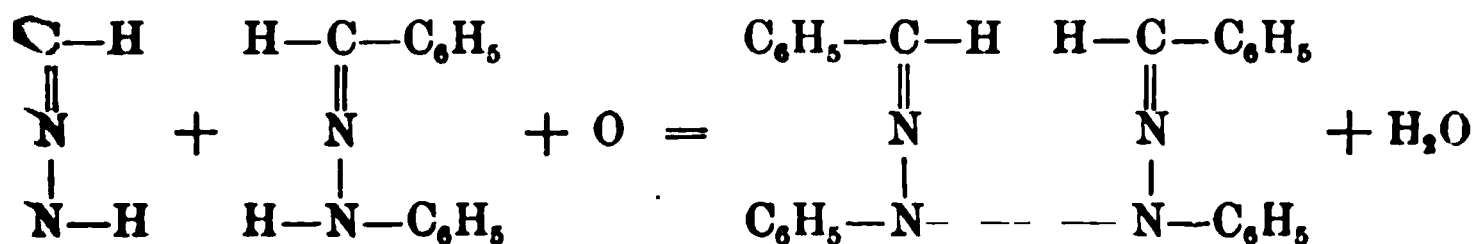


Manasse scheint sich nach MANASSE das Diketon auch ziemlich leicht durch die direkte Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit auf 1 Mol. Äthylphenylketon

herstellen zu können. Manasse haben im Abschnitt Kondensation bereits die CLAISEN'sche Methode zur Herstellung von Diketonen kennen gelernt, welche durch Benzoylacetyl weit bequemer liefert, aber in anderen Fällen kann die Oxidationsmethode gewiß recht brauchbar sein.

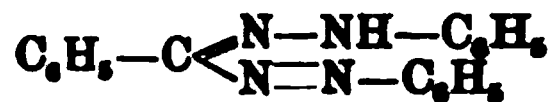
RECHMANN<sup>3</sup> fand im Amylnitrit das geeignetste Mittel, um Hydrazone zu oxydieren.

Darstellung des Tetrazons aus dem Benzaldehydhydrazon

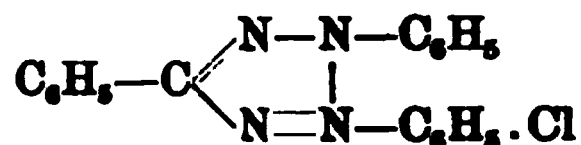


Man kocht das Hydrazon mit Äther oder Ligroin, fügt das gleiche Gewicht Amylnitrit hinzu, und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei unter Entwicklung von Stickoxyd das Oxydationsprodukt als gelbe Nadelchen abscheidet, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther in gelben Nadelchen

Auch diente v. PECHMANN<sup>1</sup> das gleiche Oxydationsmittel  
 azylbenzol



zum Triphenyltetrazoliumchlorid



zu kommen.

Dazu wurden 10 Teile Formazylbenzol (1 Mol.) mit 5 und 8 Teilen Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (etwa 1 1/2 Mol. versetzt. Wenn nach 2—3 Stunden noch keine klare L sein sollte, erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserbad mit Wasser verdünnt, in einer Schale der Alkohol verjagt, mit Tierkohle entfärbt und endlich zur Trockne verdampft. Der Salzurückstand wird in heißem Alkohol gelöst und mit Äther das Oxydationsprodukt rein ist.

### Arsensäure.

Die Arsensäure<sup>2</sup> wurde, zumal man meist mit anderen selben Resultaten kommen zu können schien, ihrer Giftigkeit Zeit selten benutzt. Wollte man sich ihrer bedienen, so geht der Art, wie sie einst zur Fuchsin Darstellung Verwendung fand dazu ein Gemisch von Anilin und Toluidin<sup>3</sup> mit etwa 1 dicker Arsensäurelösung vom spez. Gew. 2,06 und erhitzte die der entstandenen Arseniate langsam auf 180—190°.

In der Fuchsin Darstellung hat sie allerdings lange Zeit gebende Rolle gespielt, und, weil das hierauf bezügliche Patent war, ist es seinerzeit natürlich (siehe Seite 121) angefochten bei geldwerten Patenten so oft, mit Erfolg angefochten heute noch interessierenden Vorgänge, die sich damals als hier deshalb in der glänzenden kurzen Schilderung CARL

„HENRY MEDLOCK nimmt das erste Arsensäure-Fuchsin am 18. Januar 1860. Aber befangen unter dem Vorworte wasserfreie Agentien verlangt, patentiert MEDLOCK das was — the dry arsenic acid — und, folgend dem allgemeinen Interesse zu viel: die Farbstoffbildung heiß oder kalt. In brennenden Patentstreit läßt die „trockene“ Säure noch auf das im Handel befindliche, feste Hydrat der Arsensäure aber ein neuer Gegner den wunderbaren Punkt. Das Alternative zwischen einem ausführbaren und unannehmbaren brachte das Patent zu Fall. Einem nachträglichen treten nun auch andere englische Fabrikanten gegen das Fuchsin-Monopol nach einer unerhört glänzenden

<sup>1</sup> B. 27. 2928. — <sup>2</sup> J. B. 1860. 721.

<sup>3</sup> FRIEDLÄNDER, *Farbenfabrikation*, Seite 31. — <sup>4</sup> B

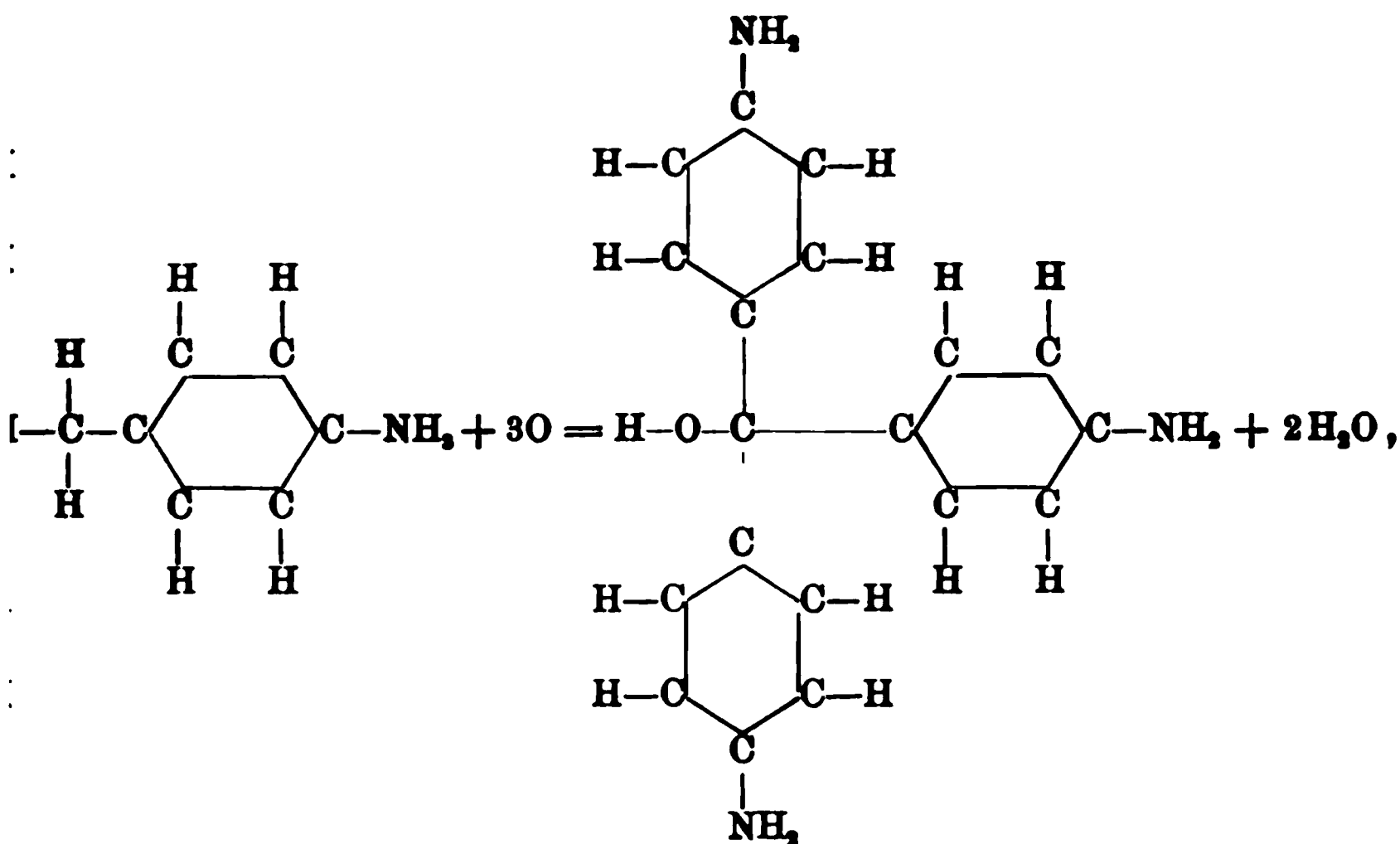


. Aber den Kampfpfeis erringt nicht die englische, sondern die deutsche Industrie. Für ihr viel billigeres Produkt eröffnet sie weite englische Markt.

Sein Patent war in den Besitz der Firma SIMSON, MAULE und übergegangen, einer Fabrik reiner Chemikalien in London, dem heutigen „KAHLBAUM“. Sie hatte bereits die Fabrikation aufgenommen, das sie am Schluss des Jahres 1860 zum Preise von 10 Mark das Kilo in den Handel brachte. Auch NICHOLSON hatte die richtige Agens für die Anilinrotbildung entdeckt, und patentierte es in einer Mischung von Anilin, Toluidin, Cumidin oder deren Gemisch mit einer starken Arsensäurelösung am 25. Januar 1860. Als er erfuhr, daß ihm MEDLOCK um 7 Tage mit „Arsensäure“ zuvor war, ließ er das eigene gute Patent fallen und erwarb das schlechte. Ein menschlicher Irrtum und Zufall, sagt hier CARO, haben zur freien Entwicklung der Anilinfarbenindustrie beitragen müssen.“

Das alte Arsensäureverfahren, welches ein Gemisch von Anilin und Toluol oxydiert, liefert arsenhaltiges und darum giftiges Fuchsin. Es ist durch den Nitrobenzolprozeß (siehe dort), welcher ungiftiges Fuchsin darstellt, drängt worden. Die Ausbeuten betragen nach beiden Verfahren etwa 10% an Fuchsin. Darüber ist man bis 1891, also während der Zeit, in denen man bis dahin Fuchsin fabriziert hatte, nicht hinaus-

Die Anilinbildung nach dem alten Verfahren verläuft bekanntlich nach folgender Gleichung:



Das Methankohlenstoffatom des Toluidins veranlaßt in Gegenwart des Sauerstoffs, den Zusammentritt der Anilinmoleküle und des Toluidins zu einem Triphenylmethanderivat.

Die soeben angegebene verhältnismäßig schlechte Ausbeute an F kann nun dadurch bedeutend verbessert werden, wie im angegebenen bekannt wurde, und eine hohe Ausbeute an Farbstoff erhalten werden, Methylschwefelsäure in der Schmelze zugegen ist. Der Vorteil dieser besteht darin, daß nunmehr der Methankohlenstoff nicht wie sonst Zerstörung komplizierter Moleküle geliefert wird, sondern in einem einfachsten Derivate unmittelbar in Reaktion tritt. Die Schmelzen ver jetzt glatt und fast ohne Bildung von Nebenprodukten. Da parafreies o-Ti verwendet werden kann, gelingt es speziell das wertvolle Triamido-karbinol herzustellen. Als Oxydationsmittel können Arsensäure und benzol (Nitrotoluol) (siehe deshalb auch dort) dienen.

So werden 150 kg o-Toluidin, 300 kg Arsensäure vom spez. Gew. unter Zusatz von 25 kg methylschwefelsaurem Natrium unter Rühren und nach auf 150° erhitzt. Die Schmelze vollendet sich bei dieser peratur in 24 Stunden. Rascher verläuft die Bildung, wenn man die peratur allmählich auf 180° steigert. Wasser und etwas o-Toluidin destill über, die Schmelze wird grünglänzend und nahezu fest. Die erkaltete Sch wird zerkleinert in 1000 Liter Wasser gebracht, das noch vorhandene Ti mit Dampf abgetrieben, die Lösung heiß filtriert, und der Farbstoff ausge

Besser als in offenen Gefäßen arbeitet man in geschlossenen, wo Druck auf 5 Atm. steigt. Die Temperatur braucht dann nur auf 140 gehalten zu werden, und die Dauer der Operation wird auf 10—12 St vermindert.

Bei diesem Verfahren liefert also die Methylschwefelsäure den M kohlenstoff, indem sie während des Verlaufes der Reaktion allmählich Methylalkohol und Schwefelsäure zerfällt. Es dient somit die Schwefel zum Festhalten des flüchtigen Methylalkohols bis zum Augenblick des brauches, so daß die Operation in offenen Gefäßen vorgenommen kann, wenn auch das Arbeiten in geschlossenen Gefäßen Vorteile. Daraus erklärt sich nun, daß es möglich ist, in geschlossenen Gefäßen geradezu freien Methylalkohol zu verwenden. Auch dabei bleibt die stoffausbeute sehr hoch, und jetzt arbeitet<sup>2</sup> man folgender Art.

Im Autoklaven werden 150 kg Orthotoluidin 300 kg Arsensäure spez. Gew. 2,0 und 8 kg Methylalkohol 12 Stunden auf 160° erhitzt. Die Schmelze ist in der Wärme flüssig und wird beim Erkalten halbfest. Das nicht angegriffene Toluidin wird auch hier mit Wasserdampf abgetrieben. Der Destillationsrückstand in 2000 Liter Wasser gelöst und mit 500 kg Soda Rohfuchsin ausgesalzen. Man löst von neuem in 2000 Liter kochendem Wasser, setzt zur Reinigung geringe Mengen Soda zu, filtriert, und färbt dem Filtrat wiederum den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Wir haben hier wieder einmal den Beweis, wie Fabrikationen, die bisher als Rohes an sich haben, indem in ihnen Nebenreaktionen aller Art verlaufen, durch Ausnutzung rein theoretischer Vorstellungen in ungeahnter Weise verbessert werden können. Gleichzeitig ist uns dieses aber ein Beispiel, wie schwer es sein kann, gerade das in dieser Beziehung Richtige zu finden. Es giebt doch keinen zweiten Farbstoff, an dessen Konstitutionsauf

<sup>1</sup> D. R.-P. 67128. — <sup>2</sup> D. R.-P. 68464.

! berühmtere Chemiker gearbeitet haben, als gerade am Fuchsin. ige Verhältnisse in der organischen Chemie gestatten wohl ;, daß es nur noch eine Frage der Zeit ist, wann der Abbau erten Körper geleistet sein wird. Daß aber damit auch ihr ufbau im Anschluß an ihre nunmehr bekannte Konstitution t, ist noch lange nicht entschieden, und wenn man gar auf ' Ausbeute führenden Aufbau rechnet, so wird die Zeit für i noch sehr, sehr fern sein.“

; der Arsensäure als Oxydationsmittel bei Chinolinsynthesen diesen, die wir im Abschnitt „Kondensation“ finden, bereits . Führen wir des Zusammenhanges halber hier noch eine an.

dimethylamidochinolin<sup>1</sup> kommt man, indem man 31<sup>1</sup>/<sub>2</sub> g Arsen- nzentrierte Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g Metaamido- am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der chtig erhitzt. Nach Beendigung derselben erhält man die lche bald eine tiefgelbe Färbung zeigt, noch ca. 3 Stunden in Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und läßt längere Zeit n bringt man die Flüssigkeit, nachdem eine etwaige Trübung n einen geräumigen Scheidetrichter und übersättigt schwach mit robei sich das Metadimethylamidochinolin als gelbes Öl aus- s Öl wird mit Äther einige Male ausgeschüttelt und die äthe- gut mit Ätzkali getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und ende Öl im Wasserstoffstrome destilliert. Das Metadimethyl- beginnt bei 290° überzugehen und siedet konstant bei 310°.

### Azobenzol.

soll bei der Fuchsindarstellung Verwendung finden können. nnung von Rosanilin soll man nämlich 50 Teile Diamido- mit überschüssigem Anilin, salzsaurem Anilin und ca. 100 Teilen Oxydationsmittel auf etwa 160° erhitzen. Nach einiger Zeit melze Metallglanz an und wird dickflüssig. Die Masse wird reiben des Anilins mit verdünnter Essigsäure aufgenommen in mit Kochsalz gefällt.

### Bariumpermanganat.

manganat mag in solchen Fällen den Vorzug vor Kalium- ardienen, in denen man hoffen kann, durch die Oxydation zu men, welche gut krystallisierende Bariumsalze liefern werden. IEL früher gefunden hatte, läßt sich Äthylen-ψ-thioharnstoff ehr leicht zur Taurokarbaminsäure oxydieren und aus letzterer ' mit Baryt Amidoäthylsulfonsäure (Taurin) gewinnen:



Er erwartete demnach, auf analogem Wege aus dem Benzylharnstoff zur o-Amidobenzylsulfosäure  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  zu gelangen. Der Versuch ergab jedoch, daß bei der Einwirkung von Brom (ebenfalls) auf den Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff stets halogenhaltige Produkte entstehen, diese nur schwierig in krystallisierte Form übergeführt werden können, nahm deshalb die Oxydation mit Bariumpermanganat und zwar wie folgt

4,8 g Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff<sup>1</sup> werden in 1,5 Liter siedenden Wasser gelöst und in die durch eine Turbine bewegte heiße Flüssigkeit langsam heiße Lösung von 11,4 g Bariumpermanganat getropft, welche sich entfärbt. Das von dem Manganniederschlag abgesogene, gelbliche Filtrat wird über freiem Feuer auf etwa 150 ccm eingeeengt, dann erkaltet gelassen und die geringen harzigen Abscheidungen durch Schütteln zusammengebracht und durch Filtrieren entfernt. Die klare Lösung dampft man im Wasserbade auf etwa 50 ccm ein, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei einer aus feinen krystallinischen Körnern bestehenden Bariumverbindung gesteht, welche man abfiltriert und mit Alkohol so lange auswäscht, bis nicht mehr gelbgefärbt abläuft und die Substanz rein weiß auf dem Filter verbleibt. Ein Teil der letzteren wurde dann für die Analyse noch einmal einer geringen Menge heißen Wassers umkrystallisiert und in Nadeln erhalten.

### Bariumsuperoxyd.

BRODIE<sup>2</sup> hat zuerst Superoxyde von Säureresten mittels Bariumsuperoxyd erhalten. LIPPMANN<sup>3</sup> verfuhr dazu so, daß er 24 g trockenes Bariumsuperoxydhydrat allmählich in Benzoylchlorid eintrug und das Ganze 28 Stunden stehen ließ. Darauf wurde die Masse zur Lösung des Chlorbariums in Wasser verrührt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat Benzoesäure entfernt und der Rückstand dreimal mit viel kochendem Wasser extrahiert, bis das ungelöste beim Erhitzen auf dem Platinblech rotbraun brannte. Er gewann so 53—65 % der theoretischen Ausbeute an Bariumsuperoxyd.

Nach SONNENSCHNEIDER<sup>4</sup> wird die Ausbeute besser, wenn man zum Bariumchlorid erst Wasser und dann Bariumsuperoxydhydrat setzt.

Man kann doch das Benzoylsuperoxyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—O—O—OC—}$  auch als ein Wasserstoffsuperoxyd, dessen Wasserstoffatome durch den Benzylrest vertreten sind, auffassen. Dieses veranlaßte v. PECHMANN, Wasserstoffsuperoxyd nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode mittels Natrium und Benzoylchlorid zu benzoylieren zu versuchen, und das führte denn auch in der bequemsten Weise zu derartigen Superoxyden. Das nähere darüber findet man beim Wasserstoffsuperoxyd.

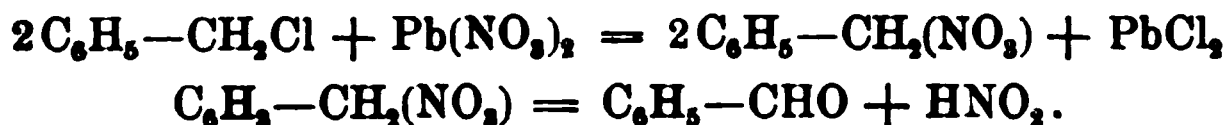
<sup>1</sup> B. 28. 1034. — <sup>2</sup> J. B. 1863. 316.

<sup>3</sup> M. Ch. 5. 561.

<sup>4</sup> M. Ch. 7. 522.

**Bleinitrat.**

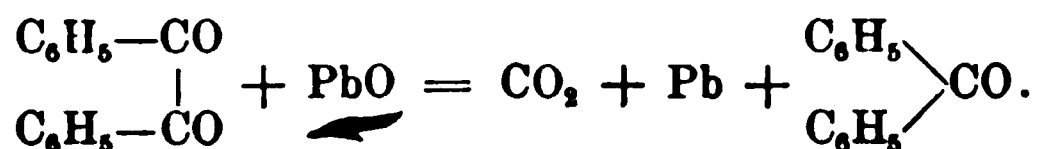
trat kann zum Überführen in der Seitenkette gechlorter Benzol-  
n Aldehyde dienen. So stellten LAUTH und GRIMAU<sup>1</sup> durch  
n Benzylchlorid mit wässriger Bleinitratlösung den Benzaldehyd dar.



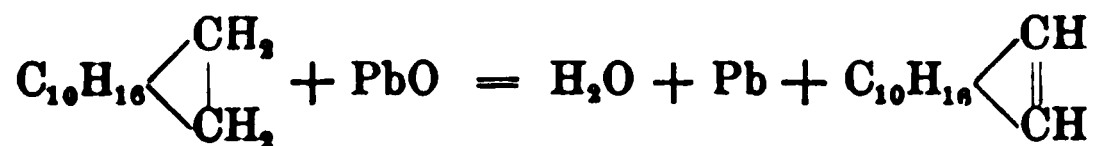
h erhielt GRIMAU<sup>2</sup> den Terephtalaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  durch  
on Dichlorparaoxylol  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$  mit einer Lösung von 1 Teil  
urem Blei in 20 Teilen Wasser bis zum Aufhören der Entwicklung  
dämpfe und nachherige Destillation. Bei dieser ging der Terephtal-  
wenn auch schwierig, mit den Wasserdämpfen über.

**Bleioxyd.**

Bleioxyd oxydiert man meist so, daß man die zu oxydierende  
mit dem Oxyd mischt und aus einer Retorte destilliert, oder sie  
erhitzte Oxyd leitet. Als WITTENBERG und MEYER<sup>3</sup> z. B. Benzil-  
er erhitztes Bleioxyd leiteten, erhielten sie Benzophenon



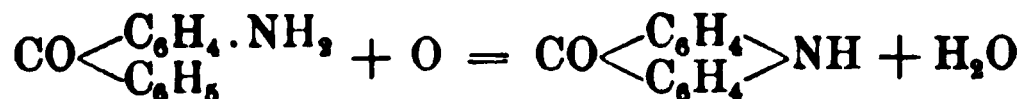
MENTHAL<sup>4</sup> kam vom Acenaphten zum Acenaphtylen



ren Mengen auf die Art, daß er in eine etwa 75 cm lange Ver-  
röhre 5—6 g Acenaphten gab, und sie sodann mit Bleioxyd füllte.

der vordere Teil des Rohres ziemlich schwach erhitzt war, ließ er  
hitzen des hinteren Teiles die Dämpfe des Acenaphtens über das  
Oxydationsmittel streichen. Wenn nicht zu stark erhitzt war,  
sich die Krusten des Acenaphtylens in der Vorlage in einer Aus-  
90 %.

die beste Überführung von Aminobenzophenon in Akridon erfolgt  
BE und ULLMANN<sup>5</sup>



man Aminobenzophenon mit 4 Teilen Bleioxyd auf 350—360° er-  
also nicht über das erhitzte Oxyd destilliert. Die Ausbeute an  
beträgt dann 50 %.

Par. 7. 106. — <sup>2</sup> Cr. 83. 825. — <sup>3</sup> B. 7. 1092. — <sup>4</sup> B. 16. 502.  
27. 8484.

Manche Kohlenwasserstoffe können auch, ohne Zersetzung zu e über Bleioxyd destilliert werden, zu ihnen gehört das Reten.

### Bleisuperoxyd.

Die oxydierende Wirkung des Bleisuperoxyds<sup>1</sup> wird in Gegenwart Säuren zur Geltung gebracht. Bei leicht oxydierbaren Stoffen kann, man mit 50prozentiger Essigsäure und einer 50prozentigen Paste von superoxyd arbeitet, die Oxydation bei heftigem Rühren in wenigen Minuten beendet sein.

WÖHLER<sup>3</sup> hat das Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel benutzt, um der Opiansäure zur Hemipinsäure zu kommen. Seine Methode der Gewinnung der Opiansäure aus Narcotin finden wir wenige Seiten weiter bei den Oxydationen mit Braunstein. Die Darstellung der Hemipinsäure gelingt ganz leicht, wie er sagt, weil diese Säure unter denselben Umständen, unter denen sie sich bildet, selbst leicht wieder zerstört wird. Am besten erhält er sie, als er Opiansäure und Bleisuperoxyd mit Wasser zum Sieden erhitzte, und dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zumischte, bis Kohlensäureentwicklung einzutreten anfang. Dann ließ er die Flüssigkeit etwas abkühlen, tropfte noch so viel Schwefelsäure zu, daß alles gelöste Blei gelöst wurde, worauf er filtrierte, und aus dem eingedunsteten Filtrat die lösliche Hemipinsäure auskrystallisierte, die von wenig ihr noch anhaftender unangegriffener Opiansäure durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser befreit wurde.

Schon früher hatten LIEBIG und WÖHLER<sup>4</sup> die Harnsäure durch Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd zu Allantoin oxydiert. Dieses ist das Diäther des Halbaldehyds der Oxalsäure. LIEBIG<sup>5</sup> hat später auch die Äpfelsäure durch Kochen mit Braunstein in wässriger Lösung in Aldehyd verwandelt. Letztere Vorgang ist nach v. BAEYER<sup>6</sup> so zu interpretieren, daß auch zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  entsteht, welcher bei der Temperatur des siedenden Wassers in Kohlensäure und Aldehyd  $\text{CH}_3\text{—CHO}$  zerfällt.

In analoger Weise gab ihm die Oxypinsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  beim Kochen in wässriger Lösung mit Bleisuperoxyd neben Kohlensäure den Aldehyd der Norpinsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ , wodurch der strenge Beweis geliefert ist, daß in der Pinsäure die Gruppe  $\dots \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  enthalten ist.

31 g Oxypinsäure wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 20 g Eisessig hinzugefügt, um die Bildung von Bleisalzen zu verhindern, und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde 74 g Bleisuperoxyd zugegeben.

<sup>1</sup> Bleisuperoxyd erhält man nach FEHRMANN (B. 15. 1882) am reinsten durch Versetzen einer konzentrierten warmen Chlorbleilösung (50—60%) mit Chlorbleilösung, von der man so lange zugiebt, bis sie in einer filtrierten Probe keine braune Färbung mehr erzeugt. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Chlorbleis im Wasser setzt man nach dem D. R.-P. 23588 auf 5 Teile Chlorblei 1 Teil Kochsalz zu. Nach dem Filtrieren wäscht man unter Luftabschluß gut aus. Trocken bildet es ein schwarzes Pulver, doch läßt es sich am besten im feuchten Zustande aufbewahren.

<sup>3</sup> D. R.-P. 68291. — <sup>4</sup> Ann. 50. 17 (1844). — <sup>5</sup> Ann. 26. 245.

<sup>6</sup> Ann. 113. 15. — <sup>6</sup> B. 29. 1909.

n kleinen Portionen zugesetzt. Bei jedem Zusatz tritt ein starkes  
 an ein, das sich noch kurze Zeit fortsetzt. Nach dem Aufhören  
 Wickelung wurde die Flüssigkeit abgesaugt, das Blei durch Schwefel-  
 n ausgefällt und nach dem Zusatz von Ammonsulfat mit Äther

Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein essigsäurehaltiges,  
 Wasser leicht lösliches Öl, das keine Neigung zum Krystallisieren  
 sich ferner ergab, daß die Substanz sehr veränderlich ist, wurde  
 ich gemacht, sie zu analysieren, sondern ihre Zusammensetzung  
 leicht krystallisierenden Semikarbazons erschlossen.

Leichtigkeit, mit der hier die Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in  
 ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte  
 YER<sup>1</sup> wahrscheinlich, daß diese Reaktion allgemeiner Anwendung

Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat,  
 die  $\alpha$ -Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum an-  
 wird, so giebt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaktion  
 läuft, und damit hat nun diese Reaktion ein bedeutendes Allgemein-  
 für den Abbau von  $\alpha$ -Oxysäuren erlangt. Zu den auf diesem Wege  
 in Substanzen gehört auch die  $\alpha\alpha$ -Dioxysebacinsäure.

der Oxydation einer Oxysäure mit Bleisuperoxyd bildet sich nun,  
 itnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches nicht

Bleisuperoxyd angegriffen wird. v. BAEYER setzte daher eine andere  
 Säure zur Verhinderung der Bildung eines Bleisalzes hinzu, wozu  
 phosphorsäure besonders eignet.

dioxysebacinsaures Barium wurden mit 98 g Bleisuperoxyd ( $2\frac{1}{2}$  Mol.)  
 zur Bindung des Bleis und Bariums nötigen Menge 25prozentiger  
 Säure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet eine  
 Kohlensäureentwicklung statt, und das übergehende Wasser, welches  
 nach Önanthol riecht, giebt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort  
 Scheidung von schwerlöslichen Krystallen. Als letztere Erscheinung  
 bemerkt werden konnte, wurde das Destillat mit Ammonsulfat  
 und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers,  
 Dampf etwas Substanz mit sich führt, hinterblieb ein farbloses Öl,  
 als Doppelaldehyd der Korksäure herausstellte und nach folgender  
 entstanden war:



in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist in wässriger Lösung  
 indig, polymerisiert sich aber in reinem Zustande sehr schnell.

BER<sup>2</sup> oxydiert Orthonitrobenzylalkohol mittels des Bleisuperoxyds  
 Art zum Aldehyd. Ausgangsmaterial ist für ihn aus o-Nitrobenzyl-  
 und Natriumacetat erhaltenes o-Nitrobenzylacetat  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—}$   
 $\text{H}_3$ , also nicht der freie Alkohol, sondern sein Essigsäureester.

von diesem werden mit 250 Teilen Bleisuperoxydpaste von 51,3 %  
 d mit 250 Teilen Wasser gekocht. Nach 6 Stunden setzt man  
 150 Teile Essigsäure von 40 % hinzu, und nach weiterem drei-

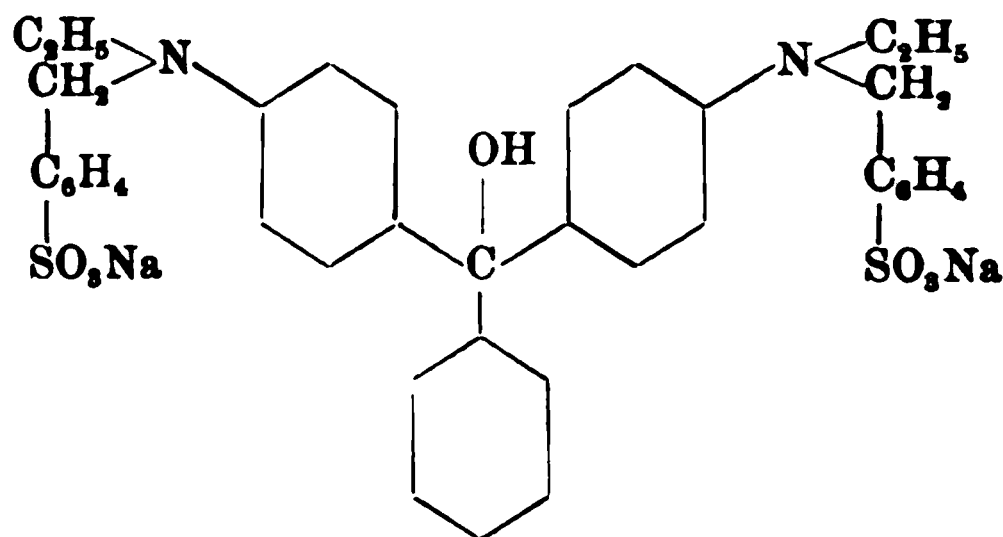


stündigen Kochen wird filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung der o-Nitrobenzylaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CHO}$  ölig, später kristallin starrend, ab. Orthonitrobenzoesäure soll dabei nur in Spuren entstehen.

Seine häufigste Verwendung findet das Bleisuperoxyd aber bei der Überführung von Leukokörpern in die zugehörigen Farbstoffe.

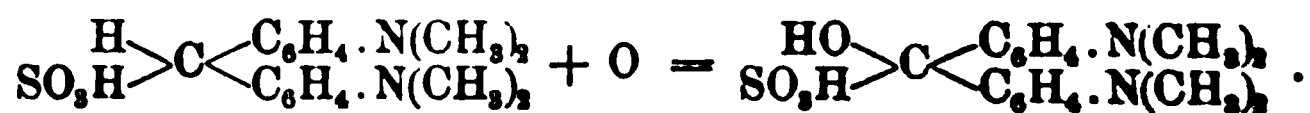
So soll man 46 kg Calciumsalz der m-Oxydibenzyl-diäthyldiamidotriphenylmethantetrasulfosäure<sup>1</sup> in Wasser lösen, dann mit der berechneten verdünnten Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzen, vom abgesetzten Bleisulfat abfiltrieren, und die nunmehr blaue Farbstofflösung zur Trockne dampfen. Weiter sollen z. B. 30 Teile Dimethyldiamido-o-ditolylmethan 40 Teilen Salzsäure und 1500 Teilen Wasser gelöst, und zu dieser Lösung die berechnete Menge in Wasser aufgeschlemmten Bleisuperoxyds (Mangan-oxys) gegeben werden. Man fällt hernach das Blei mit Glanzblei erwärmt auf  $80^\circ$ , filtriert und schlägt den Farbstoff aus dem Filtrat als zinkdoppelsalz nieder.

100 Teile der Leukosulfosäure, welche man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Äthylbenzyl-anilinsulfosäure erhält, werden in 400 Teilen Wasser und 31 Teilen Natronlauge von  $40^\circ$  B. gelöst. Andererseits 120 Teile Bleisuperoxyd von 34% Gehalt an  $\text{PbO}_2$  mit 1500 Teilen Wasser fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zuerst die unter  $20^\circ$  kühlte Lösung der Leukosulfosäure, sodann eine  $20^\circ$  kalte Auflösung von 45 Teilen Schwefelsäure von  $66^\circ$  B. in 300 Teilen Wasser schnell laufen gelassen. Nach kurzer Zeit fortgesetztem Rühren wird das Oxydationsprodukt, die Diäthyl-dibenzyl-diamidotriphenylkarbinoldisulfosäure



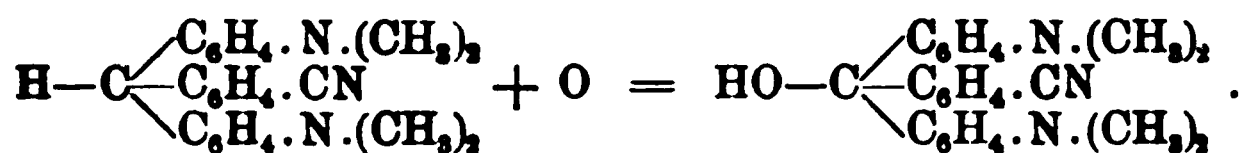
mit einer Auflösung von 30 Teilen Soda in 200 Teilen Wasser neutralisiert. Vom Bleiniederschlag wird abfiltriert und aus dem Filtrat der grüne Farbstoff, also das Natriumsalz der durch die Oxydation erhaltenen Säure, mit festem Kochsalz ausgefällt.

11 kg Natriumsalz der Tetramethyldiamidodiphenylmethanmonosulfosäure sollen in einem mit Rührwerk versehenen Bottich in 1000 Liter Wasser gelöst und mit 28,5 kg Essigsäure angesäuert werden. Hierauf wird der Lösung dieser Lösung rasch 22,8 kg einer 31,55prozentigen Bleisuperoxydpaste zugesetzt. Nach einer halben Stunde ist die Oxydation der Hydrolysulfosäure beendet.



<sup>1</sup> D. R.-P. 69199. — <sup>2</sup> D. R.-P. 71370. — <sup>3</sup> D. R.-P. 88085.

rydation des m-Cyantetramethyldiamidotriphenylmethans zum zu-  
arbinol wird diese Base in 100 Teilen Salzsäure, die auf 1 Mol.  
4 Mol. HCl enthält, gelöst, und unter gutem Schütteln die be-  
nge in Wasser fein verteiltes Bleisuperoxyd,<sup>3</sup> und zwar 6,4 kg  
zentigen Paste, zugegeben.



iert man, erhitzt zum Sieden, giebt 3,6 kg (2 Mol.) Chlorzink und  
se konzentrierte Kochsalzlösung zu, bis die Lösung nur noch  
färbt auf Filtrierpapier abläuft. Beim Erkalten scheidet sich der  
as Chlorzinkdoppelsalz des salzsauren m-Cyantetramethyldiamido-  
binols, in Krystallen ab.

berführbarkeit von Anthrachinonderivaten in Polyoxyanthrachinon-  
zuerst mit Schwefelsäure allein, hernach unter Zugabe von Bor-  
führt worden, worüber wir ausführliches bei der Schwefelsäure als  
mittel finden. Einige Jahre später<sup>1</sup> hat man dann erkannt, daß  
ido- bzw. Amidooxyanthrachinonsulfosäuren auch durch Behandeln  
wirkenden Oxydationsmitteln in saurer, alkalisch-wässriger oder  
sung unter Verlust der Amidogruppe bequem in die entsprechenden  
rachinonsulfosäuren übergeführt werden können. Die Reaktion  
bei glatt, und das Reaktionsprodukt ist in der Regel leicht rein

en vielen gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, welche je nach  
schen Anwendungsform sowohl in saurer als auch in alkalischer  
zu geeignet sind, sind im Patente folgende erwähnt: Bleisuper-  
gansuperoxyd, Chlorkalk, Ferrisalze, Chromate, Persulfate, Sal-

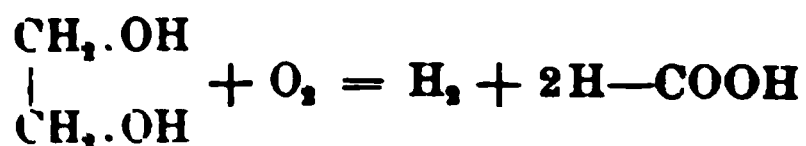
lodisulfoanthraflavinsäure z. B. wird in der eben genügenden Menge  
sers gelöst, angesäuert und mit einer 2 bis 3 Mol. entsprechenden  
superoxyd (oder Mangansuperoxyd) am besten in Form einer feinen  
gutem Durchrühren versetzt. Die intensiv rote Färbung der  
lfoanthraflavinsäure verschwindet beim Erwärmen in kurzer Zeit  
einer orangegelben Platz. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die  
endet. Aus der filtrierten Lösung fallen Chlorkalium oder Koch-  
are Salz der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure als krystallinischen  
5.

reffen hier zum ersten Male auf die Eigenschaft man-  
dationsmittel, die Amidogruppe abzuspalten und sie  
droxyl zu ersetzen. Als Grund hierfür müssen wir wohl  
, daß die leichtbeweglichen Wasserstoffatome der Amid-  
rch das Oxydationsmittel angegriffen, und so der Amid-  
olcher oder in Form eines ihm nahestehenden Restes

existenzunfähig wird. Infolgedessen tritt seine Abspaltung und an seine Stelle geht ein Hydroxylrest, während das zugehörige Wasserstoffatom wohl meist Ammoniakbildung zulässt. Die älteste Beobachtung in der Beziehung rührt von LAND<sup>1</sup> her, der angibt, daß, wenn man eine Lösung von amidobenzoessäure mehrere Tage mit Braunstein kocht, sich Entweichen von Stickstoff in Benzoessäure übergeht, was die Verwechselung einer Oxybenzoessäure mit der Benzoesäure untergelaufen sein wird.

Will man diese Abspaltung des Amidrestes vermeiden, wird man daher dessen Wasserstoffatome, oder mindestens derselben festlegen müssen. Auch wird man sie durch einen grossen Überschuss an konzentrierter Schwefelsäure schützen können; kurzum, es ist das gleiche Verhältnis wie beim Schutz von Amidokörpern. Daß das nicht nur Theorie ist, sondern praktisch sich ermöglichen läßt, sehen wir aus den Angaben Patente 70905 und 106034, die wir bei den Braunsteinoperationen finden. In wie merkwürdiger Weise dort aber ein verwendetes Lösungsmittel ebenfalls diesen Zweck erreicht zeigt wieder, auf wie verschiedene Weise man einzelnen Aufgaben gerecht werden kann.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von GLÄSER und MÖLLER, welche wir hier nicht unerwähnt lassen wollen, daß Bleisuperoxyd auf stark verdünnte alkalische Lösungen von Alkohol, Glykol, Ethylalkohol u. s. w. wirkt, nach der Gleichung



zur reichlichen Bildung von Wasserstoffgas und Ameisensäure führt, giebt also hier ein Oxydationsmittel Veranlassung zur Abscheidung von Wasserstoff, und gleichzeitig entsteht in seiner Gegenwart Ameisensäure, doch sonst von den meisten Oxydationsmitteln gleich weiter zu Wasser und Kohlensäure oxydiert wird.

### Braunstein.

Der Braunstein hat als Oxydationsmittel für organische Körper in den letzten Jahren umfangreiche Verwendung gefunden. Er ist das einzige, welches in den Homologen des Benzols die Oxydation der Methyl- und Aldehydgruppe ermöglicht, von dem wir im Eingang des Kapitels die allgemeine Oxydationswirkung und auch sonstige weitere, allgemein wichtige Oxydationswirkungen kennen gelernt haben. Man kann mit ihm in saurer und alkalischer Lösung sowie für sich allein arbeiten, benutzt aber zumeist die erste

<sup>1</sup> Ann. 91. 195. — <sup>2</sup> M. Ck. 10. 575.

leisuperoxyd hörten wir bereits vom Abbau der  $\alpha$ -Oxysäuren auf der Oxydation. Auch Braunstein und Schwefelsäure bewirken bei hies. Ja sie können zur quantitativen Bestimmung von Oxyder Milchsäure z. B.) dienen. Ältere Oxydationen mit Braunstein meist nicht durch Gleichungen wiedergeben lassen, sind z. B.

BOEBEREINER<sup>1</sup> beobachtete zuerst, daß sich beim Kochen einer Weinsäure, also von Dioxybernsteinsäure, mit Braunstein und Kohlendioxid, Kohlensäure und Ameisensäure bilden. Nach LIEBIG nimmt Stärke, 370 g Braunstein, 300 g Schwefelsäure und 300 ccm erhält 33,5 g Ameisensäure, die 5 Teile trockenes Natriumkarbonat

Weit vorteilhafter erhält man jetzt bekanntlich die Ameisensäure HELOTS<sup>2</sup> Verfahren aus Oxalsäure, aber die Gewinnung von reeester im großen soll immer noch in folgender Art erfolgen:<sup>3</sup> Man nenn Apparat 4,5 kg Stärkemehl und 14,5 kg Braunstein von mindestens 90%, und läßt alsdann eine erkaltete Mischung von 14 kg  $H_2SO_4$ , Wasser und 7,5 kg Spiritus von 80% hinzulaufen. Nachdem der Prozeß erwärmt eingeleitet ist, ist äußere Wärmezufuhr fürs erste unangebracht, destilliert Weingeist, dann der Ameisensäureester des Handels, freie Säure man durch Kalkmilch abstumpft. Erwärmt man wieder das Destillationsgemisch, so geht jetzt eine an Ameisensäure reiche Flüssigkeit über.

kommen nun zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure.

LIEBIG<sup>4</sup> soll man beim Erhitzen von Milchsäure, also Oxypropion-Braunstein (Bleisuperoxyd), Aldehyd und Kohlensäure erhalten.

<sup>5</sup> sollen sich hierbei nach der Gleichung



und Ameisensäure bilden. Für die quantitative Bestimmung der Milchsäure, die er auf diesem Spaltungsvorgang begründet hat, kommt bei der Methode nur der Aldehyd in Betracht, dessen Menge titrimetrisch festgestellt werden kann. Daher ist es hier gleichgültig, ob die Ameisensäure bei diesem Zerfall ständig ist, oder gleich weiter zu Kohlensäure und Wasser verdunstet. Aber die BOASSsche Gleichung stellt, worauf hingewiesen sei, den Zerfall der Milchsäure ohne Oxydationserscheinung dar, und es ist zu sehen, weshalb dieser Zerfall gerade in Gegenwart eines Oxydationsmittels in dieses dabei gar nicht zur Geltung kommt, eintreten soll.

ist seine Methode speziell für die Bestimmung der Milchsäure in Nahrungsmitteln ausgebildet. Diese schüttelt er mit Äther aus, in den die Milchsäure, die im Mageninhalt vorkommen, übergehen. Der nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende, die Milchsäure enthaltende Rückstand wird mit Wasser übergossen und oxydiert. Die Methode ist also für die Bestimmung der Milchsäure jeder anderen Herkunft verwendbar.

Das Oxydationsverfahren selbst zeigt folgendes Beispiel. 5 ccm einer wässrigen Lösung von 0,0235 g Gehalt werden nach Zugabe von 5 ccm Kaliumbichromat (spez. Gew. 1,84) auf 50 ccm aufgefüllt. Alsdann setzt man

8. 144. — <sup>2</sup> Ann. 98. 139, siehe auch D. R.-P. 61815.

BER, polyt. Journ. 187. 402. — <sup>4</sup> J. B. 1849. 312.

die medicin. Wochenschr. 19. 942.

eine Messerspitze Braunstein zu, und destilliert bei kleiner Flamme mit Kühlung. Das Destillat, welches den Aldehyd enthält, titriert mit  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung. Die Umrechnung des verbrauchten Jods auf Milchsäure ergab 0,02469 g Milchsäure.

Betrachten wir noch einige weitere Oxydationen mit Braunstein in Lösung, die bis vor wenigen Jahren fast ausschließlich zur Anwendung kamen.

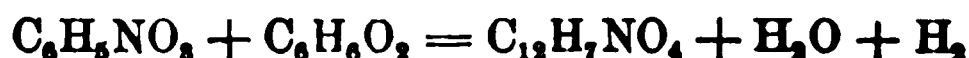
Schon WÖHLER<sup>1</sup> oxydierte das Narkotin  $C_{22}H_{23}NO_7$  zur Opian

$C_6H_2 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{COOH} \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$  in der Art, daß er reines Narkotin in verdünnter Schwefelsäure

löste, so daß letztere in bedeutendem Überschuss war, nun Manganpulver zufügte und zum Sieden erhitzte. Die sogleich eintretende Reaktion wurde durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und Kohlensäureentwicklung kenntlich. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet, und fügt von Zeit zu Zeit noch Braunstein zu, so daß auch von diesem ein Überschuss verbleibt, besonders aber so, daß die Flüssigkeit bis zum Schluß sauer sein. Das siedend heiße Filtrat wird nach Erkalten die Opiansäure krystallisiert ab.

SCHMIDT und WILHELM<sup>2</sup> versetzten eine siedende Lösung von Hydrastin  $C_{21}H_{21}NO_6$  in 75 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure mit 7,5 g fein gepulvertem Braunstein, erhielten so lange im Sieden, bis die Sauerstoffentwicklung bemerkbar war, und filtrierten hierauf. Nach Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die sich als Hydrastinsäure  $C_{10}H_{10}O_6$  erwiesen, während in der Mutterlauge sich das Hydrastin  $C_{11}H_{11}NO_2$  fand.

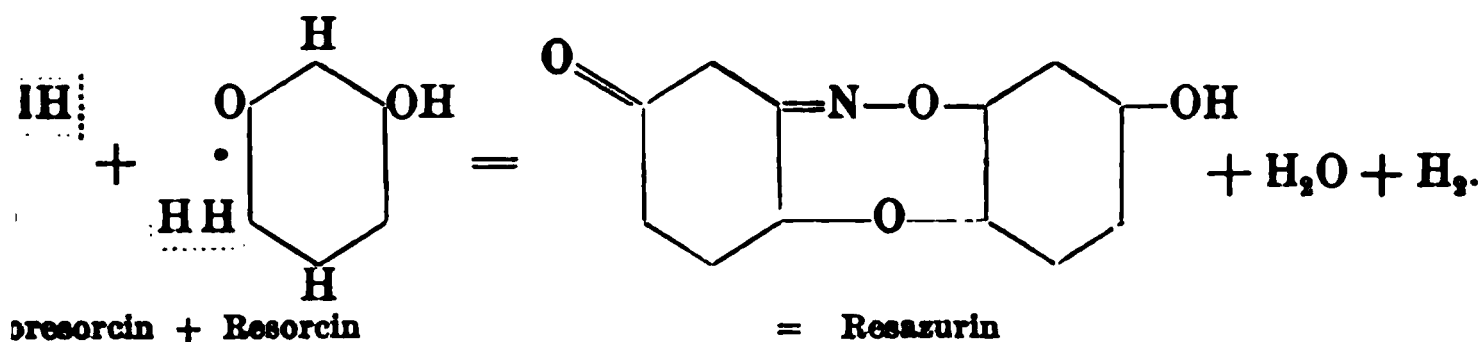
Das Resazurin  $C_{12}H_7NO_4$ , ein blauer Farbstoff der Resorcinreihe, entsteht nach NIETZKIS Anschauung sich aus Nitrosoresorcin und Resorcin



unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Wasserstoff bilden. Man suchte deshalb die obige Reaktion in Gegenwart eines Oxydationsmittels zu führen. Es handelt sich also hier um Kondensation und gleichzeitige Oxydation. Der Erfolg entsprach seinen Erwartungen. Gleiche Mengen Nitrosoresorcin und Resorcin wurden kalt in Alkohol gelöst, und etwas geschlemmter Braunstein in der Lösung fein suspendiert. Unter Umrühren ließ er dann 2 Mol. Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt waren, zulaufen. Nach einiger Zeit wird die Lösung kirschrot, und sobald ein Tropfen auf Filtrierpapier beim Betupfen mit Ammoniak einen rein blauen Fleck ohne gelblichgrünen Rand, der vom unoxydierten Nitrosoresorcin herrührt, bildet, filtriert man vom Braunstein ab und wäscht mit Wasser. Rührt man den entstandenen braunroten Niederschlag mit verdünnter Sodalösung an, so erstarrt nach einiger Zeit die anfangs orangefarbene Lösung zu einem Brei von grünen Resazurinnatriumkrystallen. Die Mutterlauge befindet sich reichlich rotes Resorufinnatrium.

<sup>1</sup> Ann. 50. 2. — <sup>2</sup> Ar. 1888. 347.

ung des Resazurins vollzieht sich wohl nach folgendem Schema



wir nun zur Darstellung der aromatischen Aldehyde mittels Braunstein, die technisch so außerordentlich wichtig geworden ist. Um von den Methylderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den Aldehyden zu gelangen, hat man bis zum Jahre 1897 stets, in kleinen Mengen zu erhalten, einen Umweg einschlagen müssen. ETARD gelang mit Chromylchlorid (siehe dort), RENARD durch Elektrolyse von Benzol mit Luftsauerstoff die direkte Aldehydgewinnung zu erreichen, aber diese drei Methoden kann auf große praktische Bedeutung Anspruch nicht machen. Gewöhnlich führte man die Gruppe  $\text{CH}_3$  der Seitenkette in  $\text{CH}_2\text{Cl}$  über, um dann von diesen Chlorierungsprodukten aus den Aldehyd zu gewinnen. Dabei ist es unvermeidlich, daß Chlor auch in den Kern kommt, die entstehenden Nebenprodukte sind meist schwer wieder zu entfernen. Dieser Übelstand beim Benzaldehyd weniger ins Gewicht fallend, tritt bei komplizierteren Verbindungen sehr hervor. So sind die Toluolaldehyde, die aus gechlortem Xylol zu erhalten vermag, kaum von einander

und früher nun durch direkte Oxydation der Methylgruppe aromatischer Körper fast immer nur Karbonsäuren erhalten wurden, gelingt es mit Mangan-superoxyd<sup>1</sup> in saurer Lösung die Karbonsäurebildung fast ganz zu vermeiden, falls dafür gesorgt wird, daß bei der Oxydation ein großer Überschuß der  $\text{CH}_3$ -Verbindung gegenwärtig ist. In dieser Weise können aromatische Aldehyde verschiedenster Natur dargestellt werden. Die Resultate werden mit regeneriertem Mangansuperoxyd und Schwefelkohlenstoff erhalten. So verfährt man zur Benzaldehydgewinnung folgendermaßen. In einem mit Rührwerk versehenen Apparat mischt man 300 kg Toluol mit 100 kg Schwefelsäure von 65 % und fügt langsam unter starkem Abkühlen 100 kg Mangansuperoxyd als feines Pulver zu. Die Temperatur wird auf 25° gehalten. Nachdem sämtlicher Braunstein zugesetzt ist, läßt man einige Zeit das Rührwerk in Gang, um die Reaktion zu Ende zu bringen und destilliert dann mit Wasserdampf das Gemisch von Benzaldehyd ab, und trennt diese hernach.

und o-Chlorbenzaldehyd ebenso leicht erhalten wird, verläuft die Darstellung von Nitrotoluol schwieriger. Behandelt man die Xylole in gleicher Weise bei einer Temperatur von 25°, so geht die Oxydation noch leichter vor sich als dem Toluol. Wie viel bequemer ist also z. B. die Darstellung von Benzaldehyd auf diesem Wege, als dem von uns bereits angegebenen, bei dem sich des Bleinitrats bedient.

Ursprünglich hatte man also angenommen, daß es nötig ist, zu oxydierende Körper sich in einem erheblichen Überschuss<sup>1</sup> gegenüber dem Braunstein befinden müsse, doch ist das nicht der Fall, aber es ist vorteilhaft, wenn auch nicht unerläßlich, die Menge der Schwefelsäure zu vermehren. So lassen sich 5 kg Xylol mit 120 kg Schwefelsäure von 66° B. und 17,5 kg regeneriertem Braunstein von 60% bei 20° sehr gut oxydieren. Oder man mischt in einem mit gutem Rührwerk versehenen Apparat 100 g Methyl-p-kresol, 2930 g Wasser und 400 g Schwefelsäure von 66° B. die Temperatur auf 20° und giebt langsam 290 g trockenes Manganoxyd von 60% zu. Zum Schluß fügt man 125 g Benzin zu, um die Oxydationsprodukte zu lösen, worauf man filtriert, und aus der oberen Schicht Anisaldehyd mittels Bisulfit gewinnt.

Braunstein vermag aber sogar, wie neuerdings<sup>2</sup> gefunden wurde, ohne Anwesenheit von Schwefelsäure Ortho- und Paranitrotoluol in die entsprechenden Aldehyde überzuführen. Das Verfahren führt zu guten Ausbeuten, wenn man in einem mit Rührwerk versehenen Kessel z. B. 100 g o-Nitrotoluol mit 60 kg fein gemahlenem Braunstein von 80% 1–2 Stunden zum Kochen erhitzt, so daß das sich durch die Reaktion bildende Öl abdestillieren kann. Hernach wird das vorhandene Öl mit Wasser übergetrieben und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfit behandelt. Die wässrige Lösung wird sodann mit Alkali übersättigt, wodurch der Aldehyd in Freiheit gesetzt wird.

Ja auch stark erhitzter Braunstein allein führt Methylgruppen aromatischer Seitenketten in die Aldehydgruppe<sup>3</sup> über. So kommt man zu o- oder p-Nitrobenzaldehyd, wenn man o-Nitrotoluol oder p-Nitrotoluol dampfförmig auf 210–215° erhitzten Braunstein leitet, und das Reaktionsprodukt in Natriumbisulfitlösung schüttelt, worauf durch Übersättigen mit Alkali dieser Lösung der reine Aldehyd isoliert wird.

Auch zur Oxydation von Leukobasen ist Braunstein recht verwandt.

E. und O. FISCHER<sup>4</sup> oxydierten schon vor mehr als 20 Jahren die Leukobase des Malachitgrüns, also das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem sie seine verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung mit fein verteiltem Braunstein (oder Manganoxyd) in der Kälte behandelten.

Während es nun ohne Schwierigkeit möglich ist, diejenigen Leukobasen der Diamidotriphenylmethan- und Triamidotriphenylmethanreihe, deren Alkylgruppen alkyliert sind, zu den entsprechenden Karbinolen (Farbstoffbasen) zu oxydieren, wofür wir auch Beispiele in diesem Abschnitt finden, z. B. das erwähnte Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu Malachitgrün, Hexamethyldiamidotriphenylmethan zu Hexamethyl-p-Rosanilin u. s. w., wollte es nicht gelingen, das Triamidotriphenylmethan (Paraleukanilin) und seine drei Homologen, das Triamidodiphenyltolylmethan, das Triamidoditolylphenylmethan und das Triamidotritolylmethan, zu den entsprechenden Karbinolen (Rosanilinbasen) zu oxydieren.<sup>5</sup> RENOUF<sup>6</sup> hat deshalb versucht, die Acetylverbindungen

<sup>1</sup> D. R.-P. 107722. — <sup>2</sup> Franx. Brev. 294490. — <sup>3</sup> Franz. Brev. 294490.

<sup>4</sup> B. 12. 796. — <sup>5</sup> Ann. Ch. Ph. 194. 273. — <sup>6</sup> B. 16. 1308.



in der Hoffnung, hierbei die Oxydation auf das Methanwasserstoff-schränken. Wenn auch diese Oxydation zum Karbinol ziemlich ft, ist doch das Verfahren umständlich. Ferner hat man die mit verschiedenen anderen milden Oxydationsmitteln wie Arsen-kenen Metallhydroxyden,<sup>2</sup> Chloranil<sup>3</sup> durchzuführen versucht.

nuchbaren Resultaten hat aber erst die Beobachtung geführt, daß nkaniline leicht in Aceton<sup>4</sup> lösen, daß sich diese Lösung ganz mit Kochsalzlösung verdünnen läßt, ohne daß Leukanilin ausfällt, un in solchen Lösungen eine glatte Oxydation dieser Leukaniline en möglich ist. Man verfährt hierbei z. B. wie folgt:

ihrkessel von ca. 100 Liter Inhalt, dessen Deckel mit einem Hahn vorrichtung zum Abdestillieren des Acetons und mit einer Füll-sehen ist, befindet sich in einem Wasserbad. Das Wasserbad ent- kaltes Wasser, welches zugleich als Kühlwasser dient. Der Kessel 0 kg Paraleukanilin und 15 kg Aceton beschickt. Durch einige en des Rührwerkes wird die Base in Lösung gebracht. Unter i Rühren fügt man nun weiter hinzu 10—12 kg verdünnte Essig-äter Kochsalzlösung, 2 kg Kochsalz und oxydiert innerhalb etwa i Stunde mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd entweder in feingepulvertem Braunstein oder von Weldonschlamm. Man rührt eine Stunde kalt, dann erwärmt man das Wasserbad auf 60—70°, Aceton abdestilliert. Im Kessel bleibt Parafuchsin zurück, gemengt en Mangansalzen und essigsäurehaltiger Kochsalzlösung. Letztere ab und kann sie für neue Operationen verwenden. Der Farbstoff mehrmaliges Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht, und aus igten Lösungen mit Kochsalz ausgefällt. Das Verfahren liefert oretische Ausbeuten. Für die Homologen des Paraleukanilins ist ut brauchbar.

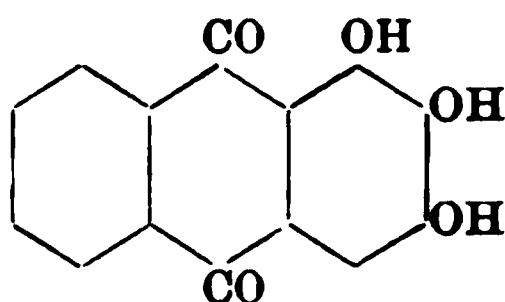
weiter<sup>5</sup> gefunden wurde, kann man das Aceton auch durch Methyl-alkohol ersetzen. Beide Alkohole lösen die Leukanilinbasen in nur sehr schwer, reichlich jedoch bei höherer Temperatur. Man si ihrer Verwendung genötigt, bei höherer Temperatur zu oxydieren, Rückfluskkühlung das Abdestillieren der Alkohole vor vollendeter zu hindern.

r, welche das Lösen in konzentrierter Schwefelsäure vertragen, dieser Lösung besonders gut durch Braunstein oxydierbar zu sein, de des Arbeitens, die bisher in den wissenschaftlichen Laboratorien nwendung gekommen zu sein scheint. Die Lösungen pflegen nach ion auf Eis bzw. in Eiswasser gegossen zu werden. Um nun zu daß in der so verdünnten Schwefelsäure der Braunstein nachträg-rwünschter Weise oxydierend wirkt, setzt man dem Eiswasser etwas alfitlösung als Reduktionsmittel zu.

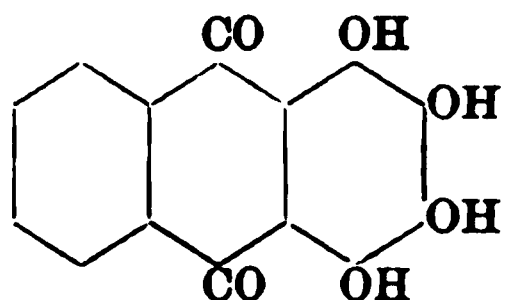
bei diesen Oxydationen mit Braunstein<sup>6</sup> in der konzentriert schwefel-ung bewährt sich wieder die schützende Kraft der Borsäure (siehe

*Ch. Ph.* 194. 273. — <sup>2</sup> *D. R.-P.* 19484. — <sup>3</sup> *D. R.-P.* 11412.  
-*P.* 70905. — <sup>5</sup> *D. R.-P.* 72032. — <sup>6</sup> *D. R.-P.* 102638.

auch die Oxydation mit Schwefelsäure selbst und mit Salpetersäure (in Gegenwart). Z. B. trägt man in eine Lösung von 10 kg Anthracen

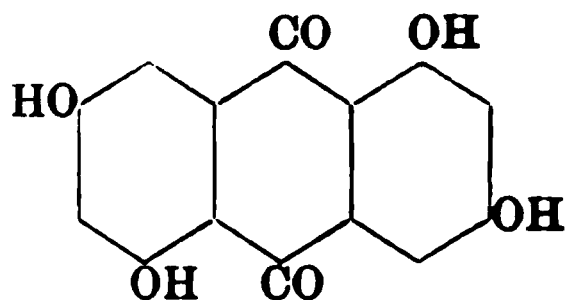


und 10 kg Borsäure in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. unter gutem Rühren nach und nach 10 kg Braunstein ein, indem man dafür Sorge trägt, Temperatur nicht über 30° steigt. Die Oxydation des Anthracens führt zu Tetraoxyanthrachinon

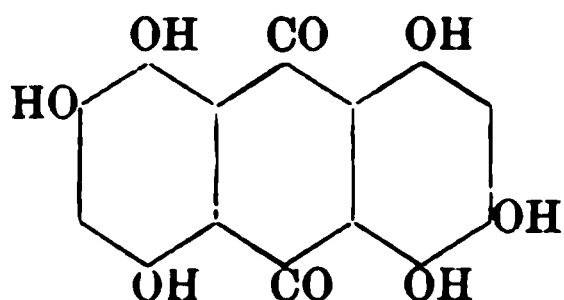


verläuft auch hier ziemlich schnell und ist beendet, sobald sich die Lösung in verdünnter Natronlauge rot löst. Die Aufarbeitung der Schmelze erfolgt bei der Schwefelsäureoxydation.

Braunstein in konzentrierter Schwefelsäure hat auch zur Oxydation von Anthrachryson



zu Hexaoxyanthrachinon



gedient, eine Methode, die, wie wir bei den Schwefelsäureoxydationen gesehen haben, bald überholt worden ist.

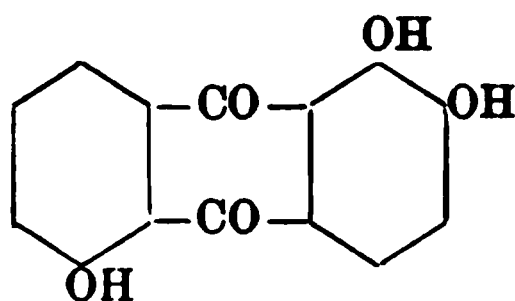
10 kg trockenes Anthrachryson<sup>1</sup> werden dazu mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B. und 15 kg gemahlenem Braunstein auf 150—180° erhitzt. Eine in Schwefelsäure gegossene Probe durch ihre Farbe, die Fluoreszenz und das Absorptionsspektrum die vollständige Umwandlung des Anthrachrysons in Hexaoxyanthrachinon zu erkennen giebt. Man gießt hierauf die Schmelze in Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab und reinigt ihn durch Umlösen.

Vermehrt man die Menge des angewendeten Oxydationsmittels, verlängert die Reaktionsdauer, so gelingt die Reaktion auch bei niedrigerer Temperatur.

<sup>1</sup> D. R.-P. 68123.

führt aber zum Dichinon, das nachträglich reduziert werden muß. Dazu 10 kg Anthrachryson in 300 kg Schwefelsäure von 66° B. und 90prozentigen Braunstein unter gutem Umrühren ein. Man läßt die Reaktionstemperatur 35° nicht übersteigen, nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe vor und arbeitet dieselbe mittels schwefliger Säure zu Hexaoxyanthrachinon, die schwefelsaure Lösung desselben im Spektroskop. Sobald nur das Absorptionsspektrum des Hexaoxyanthrachinons auftritt, gießt man die Lösungsmasse auf Eis und filtriert das ausgeschiedene Anthradichinon ab, welches man durch Erhitzen mit Reduktionsmitteln in Hexaoxyanthrachinon überführt.

Auf diesem Wege kann man auch Tetraoxyanthrachinondisulfosäure in Hexaoxyanthrachinondisulfosäuren überführen. Dazu wird die Tetraoxyanthrachinondisulfosäure<sup>2</sup> aus Anthraflavinsäure in Form ihres sauren Kaliumsalzes — 20fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° gelöst und in eine gekühlte Lösung etwas mehr als die einem Molekül entsprechende Menge gepulverter Braunstein langsam eingerührt. Nach kurzer Zeit tritt eine Reaktion, indem sich die Schmelze rein und intensiv blau färbt. Während der Reaktion rührt man die Masse einige Stunden unter Umrühren und dann 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gut durch, gießt dann in die genügende Menge Wasser und kocht nach eventuellem Zusatz von Natriumbisulfit auf. Aus der filtrierten Lösung wird durch Chlorkalium das Kaliumsalz der Pentaoxyanthrachinondisulfosäure abgeschieden. Gelingt diese Oxydation auch, wenn man zur konzentrierten Schwefelsäure der Tetraanthrachinondisulfosäure 1 Mol. Salpetersäure setzt. In der allgemeinen Regel folgend, welche wir bei den Oxydationsverfahren kennen lernen werden, daß diejenigen Anthrachinone, die eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zu einer der Carbonylgruppen enthalten, durch rauchende Schwefelsäure zu Polyoxyanthrachinonen oxydiert werden, folgt auch das Oxychrysazin



überführt es durch Schwefelsäureanhydrid in ein höher hydroxyliertes Anthrachinon.

Überführt man es dagegen mit Schwefelsäure und Braunstein, so kommt es nach der Art des Verfahrens zu verschiedenen Anthradichinonen, also zu Anthrachinonprodukten.

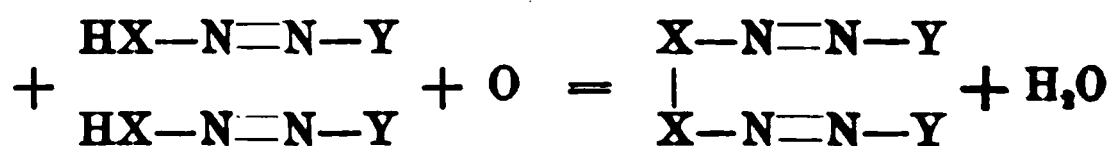
Das Oxychrysazin<sup>3</sup> werden z. B. in 200 kg Schwefelsäure gelöst und unter Umrühren 12 kg feingepulverter Braunstein von 90%  $\text{MnO}_2$  zugegeben, indem man die Temperatur nicht über 20—25° steigen läßt. Man gießt die Schmelze in Wasser, worauf sich dann das Anthradichinon abscheidet.

Überführt man aber zur Oxydation 16 kg Braunstein und hält die Tem-

<sup>2</sup> D. R.-P. 68123. — <sup>3</sup> D. R.-P. 111919. — <sup>4</sup> D. R.-P. 68114.

peratur auf 50—60°, so bekommt man direkt aus dem Oxydations-Chinone der Hexaoxyanthrachinone. (Diese Chinone lassen sich durch Säure, also Kochen mit Natriumbisulfit, wie beim vorangehenden Verfahren in Hydroxylderivate, also ebenfalls Polyoxyanthrachinone, überführen.)

Die Azofarbstoffe der Benzidinreihe sind bis zum Jahre 1895 nur in der Weise dargestellt worden, daß man Tetrazodiphenyl, Diphenoläther u. s. w. auf Phenole Amine oder Amidophenole bzw. Sulfo- oder Karbonsäuren einwirken liefs. Damals<sup>1</sup> wurde ein neues Verfahren zur Darstellung der genannten Azofarbstoffe durch Oxydation der Moleküle der entsprechenden einfachen Azofarbstoffe, welche sich von u. s. w. ableiten, gefunden. Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung



und ist eine sehr allgemeine, indem X sowohl den Rest des Amins als auch denjenigen des o-Toluidins, o-Anisidins u. s. w., also von Benzidin, freier Parastellung und Y sowohl α- wie β-Naphtol- und Naphtylsäuren, Salicylsäure u. dgl. bedeuten kann.

Als Oxydationsmittel bewährt sich am besten Braunstein, der in Lösung des betreffenden Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure gegeben wird. Je nach der Natur des angewendeten Farbstoffes erfolgt die Reaktion bereits in der Kälte, oder sie muß durch Wärmezufuhr (z. B. Erhitzen auf dem Wasserbade) unterstützt werden. Ihr Fortschreiten ist an der Farbenveränderung der konzentriert schwefelsauren Lösung zu erkennen. An Stelle der vom Monoazofarbstoff herrührenden, z. B. gelbroten, Lösung tritt diejenige des entsprechenden Disazofarbstoffes, z. B. eine blaue, auf.

Die Operation ist beendet, sobald successive Proben keine weitere Annäherung dieser Färbung an diejenige des anderweit dargestellten Disazofarbstoffes mehr ergeben. Die Aufarbeitung der in vorbeschriebener Weise erhaltenen Reaktionsmischungen erfolgt z. B. in der Art, daß man sie mit Wasser verdünnt, wobei der rohe Benzidinfarbstoff meist abgeschieden wird, und das Filtrat von etwa unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial auf Grund der verschiedenen Löslichkeit oder Aussalzbarkeit eventuell in Form der betreffen Salze trennt.

So kommt man zu einem roten substantiven Farbstoff aus Anilinsäure, indem man 3,59 Teile von dieser in fein verteilter Form in 30 Teile Schwefelsäure von 66° B. einrührt, und nachdem die Lösung eingetreten ist, mit 2 Teilen Braunstein von 50% Gehalt versetzt. Durch gute Außenkühlung wird Sorge getragen, daß die Temperatur nicht übersteigt. Nach ca. zwei Stunden ist die anfangs rote Lösung Blauviolett bzw. Blau übergegangen, alsdann wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

Im weiteren Verfolge dieses eigenartigen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe, welches also auf der oxydativen Ver-

<sup>1</sup> D. R.-P. 84893.

Moleküle eines einfachen, sich vom Anilin u. s. w. herleitenden Farbstoffes, wurde gefunden, daß die Verkettung der beiden einfachen Moleküle meist, wenn auch nicht stets, in der Parastellung zur Amidogruppe erfolgt.

weiteres Beispiel sei die Oxydation des Farbstoffs Anilin-azo- $\beta_1\alpha_4$ -naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure<sup>1</sup> (alkalisch kombiniert) angeführt. 11,5 Teile von dem in 160 Teilen 66grädiger Schwefelsäure unter Kühlung eingelegt werden 5,2 Teile Braunstein von 80%  $\text{MnO}_2$  bei einer unter der Temperatur langsam unter Rühren eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, doch empfiehlt es sich, auch hier beim Aufarbeiten auf Eis dem letzteren behufs Bindung etwa überschüssigen Braunsteins Natriumbisulfit zuzusetzen, daß die Flüssigkeit zum Schluß noch nach schwefliger Säure riecht.

Indem anfänglich das Verfahren nur auf Monoazoverbindungen des Typus  $\text{X}:\text{N}:\text{N}:\text{Y}$  angewandt worden war, zeigte sich weiter, daß eine endgültige Oxydation auch bei Dis- und Polyazofarbstoffen ausführbar ist, diese sich von den im vorangehenden bezeichneten ersten Komponenten (Radikal X) ableiten. Sowohl 1. sekundäre Disazofarbstoffe<sup>2</sup> des



1. Radikal eines Mittelkomponenten bedeutet, der weiter diazotierbare Verbindungen liefert, z. B.  $\alpha$ -Naphthylamin, Anilin); wie 2. primäre Farbstoffe der Formel



den Endkomponenten bedeutet, welcher einen zweimaligen Eintritt in die Endgruppe gestattet, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, wo  $\text{X}_1$  ein von X abgeleiteter Komponent ist, wie z. B. Sulfanilsäure, Naphthionsäure); wie 3. Polyazofarbstoffe, welche einem der beiden Typen oder beiden zugleich entsprechen, z. B.

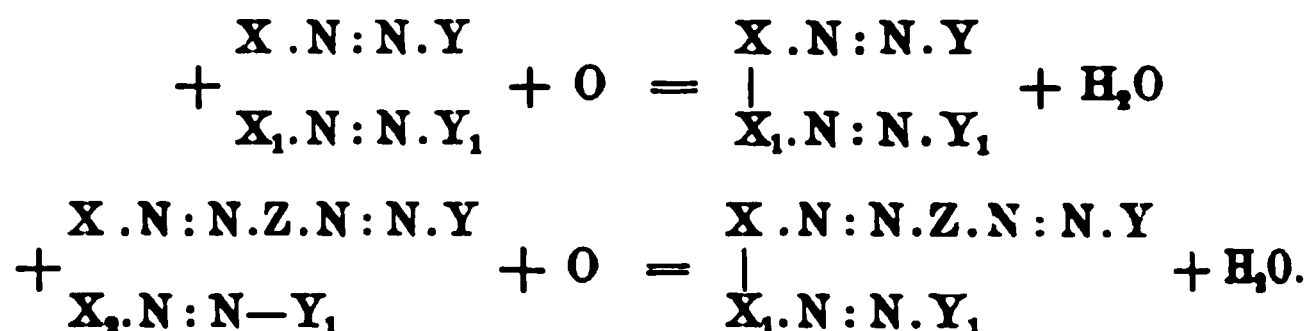


3. vom m-Phenylendiamin abgeleitete Diazofarbstoffe liefern durch oxydative Verkettung zweier Moleküle mittels des oxydablen Radikals X Farbstoffe der Benzidinreihe.

Oxydation eines Farbstoffes des Typus 1 wurde z. B. folgenderart durchgeführt:

11,5 Teile Amidoazobenzol-azo- $\beta$ -naphtholdisulfosäure werden in 150 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei  $-5^\circ$  eingerührt. Nach erfolgter Lösung wird unter fortgesetztem Rühren und Kühlen 3,0 Teile Braunstein von 80% gemahlen eingetragen. Sobald die anfänglich gelblichrote Farbe der Mischung in ein Violett übergegangen ist, wird auf Eis gegossen, welchem zur Bindung eines etwaigen Überschusses an Mangansuperoxyd Natriumbisulfit zugesetzt ist. Die abgeschiedene neue Farbstoffsäure wird abfiltriert, in Wasser gelöst und dieses durch Umlösen gereinigt.

Während dieses Verfahren der Natur der Sache nach Farbstoffe der Benzidinreihe aus zwei gleichen Molekülhälften, also symmetrisch konstruierte Moleküle, liefern muß, kann man auf diesem Wege der Oxydation auch an Stelle je zweier Moleküle des Ausgangsmaterials ein Gemisch aus zwei Moleküle zweier voneinander verschiedener Azokörper der Anilinderivate (freier Parastellung) verketten, z. B. nach folgenden Gleichungen:



Die Ausführung des Verfahrens entspricht ganz den vorangehend beschriebenen. Man löst also z. B. 9 Teile Anilin-azo- $\beta_1$ -amido- $\alpha_1$ -naphthol-säure und 9 Teile o-Toluidin-azo- $\alpha_1$ -naphthylamin- $\alpha_2$ -sulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure, oxydiert mit 9 Teilen Braunstein u. s. f.

Die Braunsteinoxydation, zu der wir jetzt kommen, zeigt uns an die schützende Wirkung eines großen Schwefelsäureüberschusses auf Nitrogruppen, die wir vom Nitrieren her kennen.

10 kg 1,5-Diamidoanthrachinon<sup>1</sup> werden nämlich in 300 kg Schwefelsäure von 60° B. eingerührt und durch langsames Eintragen von 15 kg gepulvertem Braunstein von 90% MnO<sub>2</sub>-Gehalt oxydiert, wobei man trägt, daß die Temperatur sich zwischen 30 und 40° bewegt. Die Mischung färbt sich zuerst dunkelgrün und schließlich dunkelblau. Nachdem die Oxydation beendet ist, was nach ca. 4—5 Stunden der Fall zu sein pflegt, gießt man die Schmelze in 2000 Liter Wasser, dem man 20 kg Natriumbisulfat von 30° B. zugesetzt hat, eingetragen. Dieser Zusatz bewirkt hier die Reduktion von Chinongruppen zu Hydrochinongruppen und hindert den Braunstein an Oxydationswirkungen in der verdünnten Lösung. Man kocht nun zum Kochen, filtriert und wäscht neutral. Aus dem schwarzen Niederschlage wird das Diamidoanthrachryson durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge isoliert. Der nach dem Behandeln mit verdünnter Natronlauge bleibende Rückstand besteht der Hauptmenge nach aus p-Diaminanthrarufin. Man erhält letzteres durch weiteres Auskochen mit Alkali und schließliches Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein.

Wir kommen nun zu einer weiteren höchst merkwürdigen Leistung des Braunsteins in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, die der der Schmelze entspricht, indem er die Sulfogruppe mancher aromatischen Verbindungen durch Hydroxyl ersetzt, dabei aber, wohl infolge der großen Menge Schwefelsäure, die nebenbei vorhandene Amidogruppe unverändert läßt.

Wie nämlich VIDAL<sup>2</sup> gefunden hat, wird in aromatischen Aminosäuren, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure löst, und Braunstein (Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd u. s. w.) hinzufügt, die Sulfogruppe durch Hydroxylgruppe ersetzt, wobei sich schwefligsaures Gas entwickelt. Man

<sup>1</sup> D. R.-P. 88595. — <sup>2</sup> D. R.-P. 106034. — <sup>3</sup> Franz. Brev. 275863.

g p-Amidobenzolsulfosäure mit 350 kg Schwefelsäure von 66° B. Magansuperoxyd. Hat man sodann auf 60° erwärmt, so schreitet von selbst fort, und die sich stark aufblähende Masse erstarrt.

Man löst hernach in wenig Wasser und fällt aus dem Filtrat durch Alkali. Erneutes Filtrieren führt zur Lösung von p-Amido-



Eindampfen auskrystallisiert. Ebenso verläuft die Reaktion Benzolsulfosäure, Naphtionsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminsulfo-

eine ältere Beobachtung über den Einfluß von konzentrierter und Braunstein auf das Benzol selbst, die ja von vornherein offen läßt. Als CARIUS<sup>1</sup> nämlich Kolben mit einem völlig frisch von 600 g reiner Schwefelsäure und 120 ccm Wasser, und 100 g fein gepulvertem Braunstein beschickte und diese sich eine Emulsion bildete — wobei er durch Einstellen in sorgte, daß die Temperatur nicht über 20° stieg —, hatten in wenigen Tagen namentlich folgende Oxydationsprodukte gebildet: Benzoesäure und Phtalsäure. Eine sichere Erklärung dieses bisher nicht gegeben worden.

Verwendbarkeit von Braunstein als Oxydationsmittel in Gegenwart sehen wir aus folgendem:

FRZKI und SIMON<sup>2</sup> fanden, läßt sich das asymmetrische Diamido- $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$  nicht zum Amidophenazin oxydieren. Unter dem meisten Oxydationsmittel nimmt die Lösung der Base eine Färbung an. Der entstandene Körper zeigt jedoch nicht die Eigenschaften des Amidophenazins. Die Darstellung eines faßbaren Oxydationsproduktes erst, als sie die Oxydation in ammoniakalischer Lösung verfahren dabei in der Weise, daß 5 g Diamidodiphenylamin in Wasser gelöst und mit 5 g konzentriertem Ammoniak und 1 g Weldonbraunstein versetzt wurden. Die Flüssigkeit wurde erhitzt und nach einstündigem Kochen heiß abfiltriert. Beim Abgießen schied sich braunrote glänzende Krystallblätter ab. Die gebildete Menge etwa 50% der angewendeten Base betragen mochte, wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten. Die Formel des Oxydationsproduktes  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  ist. Wie sei noch erwähnt, daß DONATH<sup>3</sup> fand, daß Alkohol, welcher über auf 150 bis 360° erhitzten Braunstein geleitet wird, in Aceton übergeht.

<sup>1</sup> B. 51. — <sup>2</sup> B. 26. 2973.  
<sup>3</sup> B. 188. 1191.



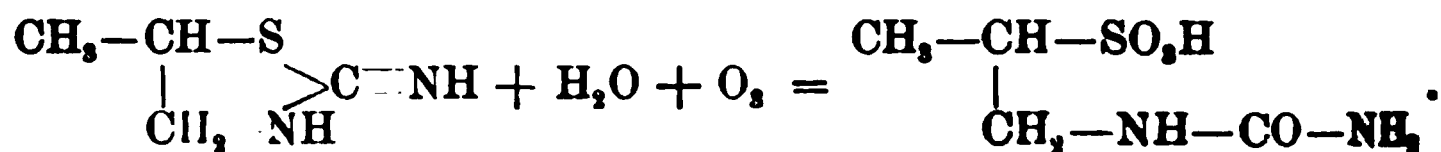
## Brom.

Brom wird sowohl in wässriger als auch in alkalischer Lösung für Oxydationen verwendet und liefert oftmals Produkte, welche mit anderen Mitteln nicht zu erhalten sind.

Gießt man Brom in Natronlauge, so erhält man die gelbliche, für Oxydationen geeignete alkalische Lösung. Da sie sich bei der Oxydation färbt, hat man hierin ein bequemes Mittel, um zu sehen, ob sie einwirkt, indem man von ihr tropfenweise zu einer Probe der zu oxydierenden Substanz zusetzt. Von ganz besonderem Werte erweist sich die Bromlösung als Abbaumittel, um von Amidinen zu kohlenstoffärmeren Aminen zu kommen. Von dieser Reaktion hat die Synthese des Indigo, wie sie die badische und Sodafabrik ausführt, ihren Ausgang genommen. Sodann hat sie glänzenden Resultaten in der Zuckergruppe geführt, und weiter ist sie besonders brauchbar als Mittel zur Dehydrogenisation hydrierter Benzoesäuren.

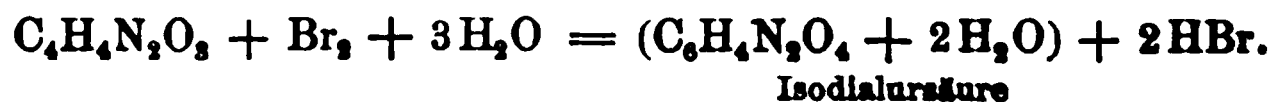
Bevor wir zu diesen drei wichtigsten Erfolgen der Bromoxydation gehen, wollen wir einige Einzelfälle, in denen sie sich ebenfalls bewährt anführen.

ROSENTHAL<sup>1</sup> löste 3,5 g Propylenpseudothioharnstoff in 200 ccm Wasser, neutralisierte mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser hinzu, die eine Fällung hervorriefen. Dann ward so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung wieder klar geworden war und nur durch überschüssiges Brom rötlich gefärbt erschien. Nach dem Eindunsten hinterließ sie einen Sirup, der in wenig heißem Wasser gelöst wurde, aus dem beim Stehen Krystalle von  $\beta$ -Methyltaurokarbaminsäure ausschieden. Beute 2,4 g.



Man kann aber bei dieser Art der Oxydation sehr leicht zu bromierten Körpern kommen, wie es PRAGER<sup>2</sup> bei einem Oxydationsversuch von  $n$ -Propylen- $\psi$ -thioharnstoff erging.

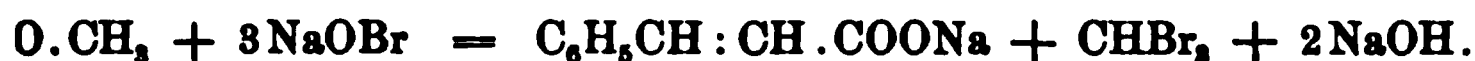
BEHREND und ROOSEN<sup>3</sup> übergossen 4 g Isobarbitursäure mit 100 Wasser und fügten unter lebhaftem Umrühren so lange Brom zu, bis eine Rotfärbung eintrat. Aus der Lösung erhält man quantitativ teils durch Krystallisieren, teils durch Verdunsten über Schwefelsäure, das Oxydationsprodukt, die Isodialursäure



FISCHER und HESS<sup>4</sup> oxydierten Methylindol durch Natriumhypobromit zu Methylpseudoisatinsäure; dabei bildet sich zuerst ein Halogenderivat des Methylindols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

<sup>1</sup> B. 22. 2987. — <sup>2</sup> B. 22. 2993. — <sup>3</sup> Ann. 251. 242. — <sup>4</sup> B. 17. 563.

nen mit Brom in alkalischer Lösung vermögen geradezu quantifizieren, wie es die Angaben eines Patentes erweisen.<sup>1</sup> Danach läßt Benzylidenaceton mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 100-prozentiger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; die Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann, so ist die Umsetzung in Zimmtsäure vollzogen; sie verläuft nach



Die Umwandlung der Bromoxydation zur Gewinnung von krystallisierten Produkten aus Zucker hat HLASIWETZ<sup>2</sup> aufgefunden. Er erhitzte Zucker mit 4 Mol. Brom und Wasser im Einschlußrohr auf 100°, nach durch Silberoxyd oder Bleioxyd, entfernte das gelöste Brom aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und konnte die Säure in der Form ihres Ammoniaksalzes krystallisiert erhalten. Später<sup>3</sup> hat er dann selbst krystallisiert und stellte die Zusammensetzung der „Zuckersäure“ als der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  entsprechend fest. Auch er<sup>4</sup> erhielt auf diesem Wege aus Rohrzucker mittels Brom eine Säure. BLOMSTRAND<sup>5</sup> hat zu gleicher Zeit wie HLASIWETZ Oxydation mit Brom, und zwar auch an Körpern, denen wir jetzt einen Atomkomplex zuschreiben, gemacht. Seine Anschauungen über die Umwandlung auf diese, die dabei in Säuren übergehen sollten, sind jetzt physikalisch interessant.

Er hat aber erst den wahren Wert dieses Oxydationsmittels für die Untersuchung der Verhältnisse und für Synthesen in der Zuckergruppe festgestellt. Die beste Art seiner Verwendung für diesen Zweck festgestellt. Mit MEYER<sup>6</sup> zur Laktobionsäure, als sie 1 Theil Milchzucker in Wasser lösten und dazu bei Zimmertemperatur 1 Theil flüssiges Brom zusetzten. Nach weiterem Umschütteln löste sich das letztere im Laufe von 24 bis 48 Stunden. Nach weiteren 2 Tagen wird der größere Teil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom ausgetrieben, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HBr} + \text{S}$  und starker Kühlung zu Bromwasserstoff reduziert. Der größte Teil des Broms wurde durch Kochen mit Bleiweiß, der Rest mit Silberoxyd durch nochmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleibt schließt sich, welches die Laktobionsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$  enthält.

Die Gewinnung der Glycerose, also eines synthetischen Kohlehydrats, geschieht auf folgende Weise: Er löst 10 g Glycerin und 35 g krystallisierten Natrium in 60 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und setzt Brom hinzu. Dieses löst sich beim Umschütteln, und sofort beobachtet man die Entwicklung von Kohlensäure; die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , und jetzt enthält die Lösung Glycerose. Man versetzt die Lösung mit FEHLING'scher Lösung reduzierender Glycerose  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Die Glycerose-Lösung mittels Phenylhydrazin als Glycerosazon zu isolieren,

<sup>1</sup> 21162. — <sup>2</sup> Ann. 119. 281. — <sup>3</sup> Ann. 122. 109.  
<sup>4</sup> 193. — <sup>5</sup> Ann. 123. 250 (1862). — <sup>6</sup> B. 22. 362.  
 125 u. 20. 8885.

ist eine sehr schwere Aufgabe. Dagegen fand er in der Behandlung Bleiglycerat mit trockenem Brom einen Ersatz des Oxydationsverfahrens, welches ihm fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute lieferte.



Das Bleiglycerat, in welchem also an der Stelle der wegzuoxydierenden Wasserstoffatome sich Metall befindet, dessen Vereinigungsbestreben mit Halogen durch eine verhältnismäßig einfache Umsetzung zu dem Produkt kommen gestattet, welches der Oxydationsprozess nur schwierig liefert, oder durch Einwirkung von bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd auf 85prozentiges Glycerin in der Siedehitze, Ausfällen mit Alkohol u. s. w.

Bei Arbeiten, in denen er von Hexosen zu Pentosen zu kommen wollte, oxydierte RUFF<sup>1</sup> das erste Oxydationsprodukt der Glukose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , die Glukonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  in Form ihres Calciumsalzes durch Brom in Gegenwart Bleikarbonat zur Arabinose  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ , deren Nachweis in Form des Oxims wir gleich mit angeben wollen.

30 g glukonsaures Calcium wurden in 600 ccm Wasser gelöst und 30 g Brom und 100 g Bleikarbonat, die mit 300 ccm Wasser aufgeschwemmt waren und zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure dienen, bei gewöhnlicher Temperatur weggestellt. Bei öfterem Umschütteln löste sich das Brom rasch auf und war nach ca. 10 Stunden völlig verschwunden. Vom ausgeschiedenen Bromblei wurde abfiltriert und das gelöste Brom mit Silberoxyd entfernt. Die so erhaltene Lösung wurde im Vakuum ca. 150 ccm eingedampft, mit neutralem Bleiacetat und Bleiessig von durch fällbaren Säuren und dann wieder mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nun im Vakuum zum Sirup eingeengt, aus dem die Essigsäure mit Äther ausgewaschen wurde. Der Sirup wurde in Wasser gelöst, mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung versetzt, die aus 6,0 g Hydroxylaminchlorhydrat bereitet war. Nach einigen Stunden wurde der Überschuß an Hydroxylamin durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit von neuem im Vakuum vollständig eingedampft. Der Sirup wurde mit 200 ccm warmem 96prozentigem Alkohol aufgenommen, wodurch die noch vorhandenen Calciumsalze größtenteils entfernt wurden, wieder eingedampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisierte dann Arabinoseoxim.

REFORMATZKY<sup>2</sup> ist es nicht gelungen, das erste Oxyd des fünfwertigen Alkohols aus Diallylkarbinol  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}(\text{OH})_3$  nach dieser Methode weiter zu oxydieren. Vielleicht wäre zur Durchführung der Oxydation nötig, von einem geeigneten Derivat dieses Karbinols auszugehen.

KILIANI und KLEEMANN<sup>3</sup> oxydierten auf dem gleichen Wege Saccharose zu Glukonsäure. Sie versetzten dazu eine kalte Lösung von 1 Teil Stärkezucker in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom und ließen häufigem Umschütteln ca. 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles Brom verschwunden war. Hierauf erhitzen sie die Flüssigkeit unter

<sup>1</sup> B. 31. 1574. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 41. 71. — <sup>3</sup> B. 17. 1298.

Rühren über freier Flamme bis zum Verschwinden des Brom. Nach dem Erkalten verdünnten sie wieder auf das ursprüngliche Volumen in einem abgemessenen Teil der Flüssigkeit den Bromgehalt hieraus, wieviel Bleikarbonat zur Neutralisation der bromwasserstoffsäure nötig sei, und fügten diese Quantität in kleinen Portionen zu der in einem Kolben befindlichen kalten Flüssigkeit, welche in einer Schale auf freiem Feuer auf die Hälfte eingedampft wurde. Stundenlang filtrierten sie vom Bromblei ab, das mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Zum mit Wasser verdünnten Filtrat giebt man nun allmählich aufgeschlemmtes Silberoxyd, bis alles noch vorhandene Brom gefällt ist, entfernt nach erneutem Filtrieren Reste von Silber und Schwefelwasserstoff, und kocht die Lösung der jetzt als solche in wässriger freien Glukonsäure mit kohlensaurem Kalk, wonach beim Abdampfen eine konzentrierte Flüssigkeit, wenn man 100 g Rohmaterial in Arbeit genommen hat, sich etwa 70 g rohes glukonsaures  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Ca}$  ausscheiden.

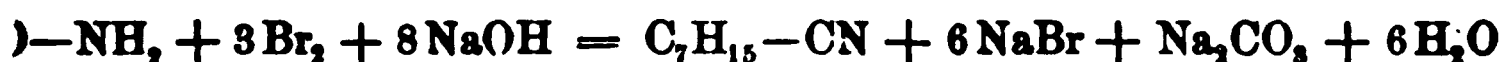
Die Bromoxydation auch für den Amidozucker das Glukosamin  $\text{NH}_2$  erfolgreich verwendbar ist, haben FISCHER und TIEMANN<sup>1</sup> aus ihm die Chitaminsäure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NH}_2$  darzustellen, versetzt eine Auflösung von 50 g bromwasserstoffsäurem Glukosamin in 500 ccm mit 100 g Brom und überlässt das Gemisch bei Zimmertemperatur mit in einer gut verstopften Flasche sich selbst. Bei öfterem Umrühren geht das Brom nach einigen Tagen in Lösung. Man fügt dann von Zeit zu Zeit soviel Brom hinzu, dass ein kleiner Teil desselben immer übrig bleibt. Nach 2—3 Wochen wird die dunkelrote Flüssigkeit in einer über freiem Feuer erhitzt, bis die Entfärbung der Lösung das Entweichen des freien Broms anzeigt. Man lässt sodann erkalten, wobei das feine Glukosaminbromhydrat zum grösseren Teil auskrystallisiert. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Wasser auf ca. 500 ccm verdünnt. Zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst mit gefälltem Bleiessig und sodann mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Man filtriert und wäscht die Rückstände mit Wasser aus. Dabei gehen etwas Blei und erhebliche Mengen von Silber in Lösung. Die in der Flüssigkeit vorhandenen organischen Verbindungen bewirken, dass sich ein Teil des Metalles alsbald wieder abscheidet, wodurch eine Braunfärbung des Filtrates veranlasst wird. Die Ausbeute an Chitaminsäure wird durch die partielle Reduktion der gelösten Silberverbindungen nicht beeinflusst. Man entfernt aus dem Filtrat, gleichgültig, ob dasselbe sich braun oder nicht, die gelösten Schwermetalle durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff.

Aus der gereinigten Lösung scheidet sich die Chitaminsäure bei guter Concentration bereits während des Eindampfens in Krystallen ab.

Wir kommen nun zur Dehydrogenisation hydrierter Benzolkarbonsäuren, von denen welche EINHORN und WILLSTÄTTER<sup>2</sup> aufgefunden haben. MEYER hat schon in seinen zahlreichen Arbeiten über die hydrierten Benzolcarbonsäuren ein gutes Oxydationsmittel für diesen Zweck konzentrierte Schwefelsäure,

<sup>1</sup> Z. 142. — <sup>2</sup> Ann. 280. 91.





ang von 3 Mol. Brom und 1 Mol. Amid schnell in 10prozentige e fließen läßt, bis zur Bildung einer gleichmäßigen gelben umschüttelt und alsdann das gebildete Nitril<sup>1</sup> mit Wasserdampf

Ausbeute höchstens 25–30 %<sub>0</sub>. (Läßt man das Oktonitril n mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure stehen in Wasser, so erhält man das zugehörige Oktylamid, siehe Seite 693). der Reihe mit 5 Kohlenstoffatomen an, entstehen direkt Amine, kommt man sehr bequem zum Methylamin<sup>2</sup> folgenderart. Eine von Acetamid und Brom (1 Mol. auf 1 Mol.) wird mit 10prozentiger bis zur Gelbfärbung versetzt. Nachdem die dreifache Menge Kali- iner Retorte auf 60–70° erwärmt ist, läßt man erstere Lösung lang- fassen, so daß keine wesentliche weitere Temperaturerhöhung eintritt. –15 Minuten ist die Umsetzung beendet, wobei durch Destillation m Feuer das Methylamin, welches man zweckmäßig in Salzsäure übergetrieben wird. Ausbeute 87 %<sub>0</sub> der Theorie.

in der aromatischen Reihe ist das Verfahren brauchbar. Benzamid a Anilin über. Weiter ist nach HOFMANN<sup>3</sup> das bequemste Ver- : Darstellung von Benzylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  folgendes. Das Wirkung von Benzylchlorid auf Cyankalium erhaltene Nitril löst chwefelsäure. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man das Amid ylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO.NH}_2$ . Von diesem übergießt man it 1 Mol. Brom und setzt alsdann unter Umschütteln eine 5pro- ösung von Brom und Alkali zu, worauf beim Durchleiten von npf reichliche Mengen von Benzylamin übergehen, das, wie alle so Körper, ein wenig bromhaltig ist.

ER<sup>4</sup> hat nach dem gleichen Verfahren Pikolinsäureamid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N-}$  in  $\alpha$ -Amidopyridin  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N.NH}_2$  übergeführt.

Untersuchungen HOFMANNs hatten also die eigenartige Wirkung : Bromlösungen auf Amide kennen gelehrt. HOOGEWERF und p<sup>5</sup> fanden dann im Jahre 1890, daß es auf diesem Wege auch htalsäureimid in Anthranilsäure überzuführen. Mit der Phtalsäure ngsmaterial für die Anthranilsäure war, wie BRUNCK<sup>6</sup> mitteilt, als ür die Indigosynthese, die von dieser Säure auszugehen beabsichtigt, das Naphtalin und damit erst die sichere Grundlage für die große ikation gewonnen. Denn vom Naphtalin, dem Ausgangsmaterial italsäure, dessen Überführung in dieselbe wir bei den Schwefelsäure- n finden, stehen genügende Mengen zu Gebote, um der Herstellung lichem Indigo die nötige Menge Rohmaterial zu sichern. Das zweite durchgeführte Verfahren, das vom o-Nitrobenzaldehyd und damit vom geht, ist dagegen hinsichtlich der darstellbaren Indigomenge von dem hältnismäßig beschränktem Maßstabe zu habenden Toluol abhängig. OFMANNs Arbeit aus dem Jahre 1882 über den Abbau von Ausgang der Darstellung des synthetischen Indigo ge-

17. 1407. — <sup>2</sup> B. 15. 765. — <sup>3</sup> B. 18. 2738. — <sup>4</sup> M. Ch. 15. 172. *Ann. des trav. chim. des Pays-bas* 10. 6.

18. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, Seite LXXIX.



worden. Weiterhin<sup>1</sup> sagt BRUNCK dann, daß für die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure große Mengen Chlor erforderlich sind, weshalb in der Technik diese Oxydation mit alkalischer Chlidlösung ausgeführt wird.

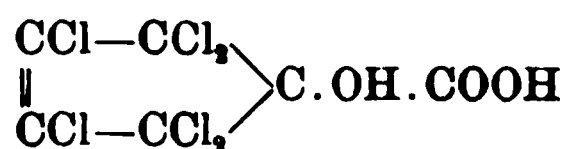
### Bromsäure.

Die Bromsäure scheint bisher für Oxydationszwecke organischer Körper kaum Verwendung gefunden zu haben. FERT und KUBIERSCHKY<sup>2</sup> sagen ihr, daß sie zwar viele organische Stoffe in Kohlensäure und Wasser überführt, andere hingegen nicht völlig verbrennt, sondern anderweitig oxydiert. Für ihre oxydierende Kraft führen sie an, daß sie flüchtigen Schwefel sehr energisch zu Schwefelsäure oxydiert. Setzt man nämlich zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbromat eine verdünnte Polysulfidlösung, so entsteht eine milchige Trübung von geschiedenem Schwefel. Dieser wird aber in wenigen Sekunden auch durch Erwärmen oxydiert; Chlorsäure, Chromsäure, Permanganat, Salpetersäure, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd bewirken dagegen eine völlige Oxydation erst nach längerem Digerieren in der Wärme. Danach sind vielleicht mit erfreulichen Erfolge bei besonders schwer oxydierbaren organischen Körpern zu erzielen.

### Chlor.

Chlor kann zu den gleichen Oxydationsprodukten wie Brom führen. Es schiebt doch der technische Abbau des Phtalimids zur Anthranilsäure, wie wir soeben erfuhren, mittels Chlor in alkalischer Lösung. Weiter erwähnt z. B. HLASIWETZ und HABERMANN,<sup>3</sup> vom Traubenzucker ausgehend, mit seiner Hilfe Glukonsäure. Zu ihrer Gewinnung leiteten sie mehrere Tage lang durch eine verdünnte, aus 100 g Substanz bereitete Traubenzuckerlösung Chlorgas. Nachdem der Überschuss desselben durch einen Luftstrom weggesogen war, entchlorten sie die Flüssigkeit mittels Silberoxyds, und durch Absättigen des Filtrats mit den Karbonaten des Bariums, Cadmiums, Calciums und Zinks kamen sie zu den entsprechenden Salzen der Glukonsäure  $C_6H_{12}O_7$ . Auch die Gewinnung dieser Säure mittels Brom kennen wir bereits, und da das flüssige Brom weit bequemer als das Einleiten von Chlorgas ist, wird man im Laboratorium, wenn die Wirkung die gleiche ist, Brom vorziehen.

ZINCKE und KÜSTER oxydierten die  $\gamma:\gamma$ -Hexachlor-R-pentenoxycarbonat



in der Art, daß sie sie in kaltem Wasser lösten, Chlor einleiteten und die Flüssigkeit dann langsam im Wasserbade unter weiterem Einleiten des Gases erwärmten. Bald tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch kurze Zeit und läßt dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die sich aus Benzin umkrystallisieren läßt. Sie stellt in fast quantitativer Ausbeute das zur Säure gehörige Keton dar.

<sup>1</sup> B. 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, Seite LXXXII.

<sup>2</sup> Ch. Z. 1891. 351. — <sup>3</sup> Ann. 155. 123.

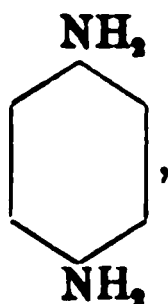


oxydative Wirkung von Chlor in statu nascendi siehe beim

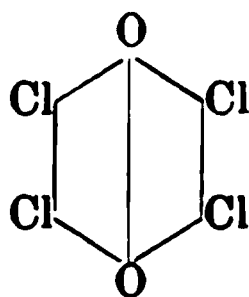
### Chloranil.

stellt man sich am besten nach folgender Angabe GRÄBES<sup>1</sup> vor, die uns eine unter Eliminierung zweier Amidogruppen gleichzeitig oxydierende und chlorierende Wirkung von Chlor in kennen zu lernen Gelegenheit giebt.

saures p-Phenylendiamin werden mit 250 ccm Wasser und Salzsäure übergossen, oder man wendet 60 g gepulvertes in



Salzsäure und 170—180 ccm Wasser an. Das reichlich grobe Gefäß stellt man in Wasser von Lufttemperatur und fügt nun 250 g Kaliumchlorat hinzu, welches am besten grob krystallisiert. Man verfährt dabei so langsam, daß die Temperatur anfangs 5—40° steigt und sich später auf 20—30° hält. Am besten so ein, daß man das Kaliumchlorat im Laufe eines Tages läßt dann über Nacht stehen und erwärmt am folgenden Tage die Temperatur allmählich auf 100°, bis alles Chlorat zerfallen ist. Dann filtriert man das Chloranil, Tetrachlorchinon,



es gut mit heißem Wasser aus. Auf diese Art werden etwa 10 g Chloranil erhalten, ein Gemisch von Tetrachlorchinon mit etwas

Chloranil ist ein sehr mildes Oxydationsmittel.

Es ist in Alkohol,<sup>2</sup> Eisessig<sup>3</sup> oder Äther gelöst, bzw. in alkoholischer Essigsäure angesäuerter Lösung. Dieses ist vielleicht ein Beispiel desselben, da nicht viele Oxydationsmittel in alkoholischer Lösung verwandt werden können. Da es außerdem auch bei anderen Reaktionen brauchbar ist, findet es in den Laboratorien vielleicht Beachtung, als es verdient.

Die Versuche von v. MILLER und PLÖCHL,<sup>4</sup> nachdem Bleisuperoxyd, Brom nicht zum Ziele geführt hatten, die ätherische Lösung einer ätherischen Chloranillösung, woraus alsbald eine tiefblaue Lösung entstand. Nach einiger Zeit schieden sich kupferglänzende Flocken

aus, während das Filtrat davon grünen Farbstoff enthielt, der beim Verdampfen des Äthers in schön grünen Krusten zurückblieb, die für die Analyse rein waren.

LADENBURG<sup>1</sup> kochte 8 g Hydrotropin in wässriger Lösung mit 1 Chloranil unter Rückflusskühlung so lange, bis das Oxydationsmittel vollständig verschwunden war. Dann wurde vom zurückgebliebenen Chloranil und dem bei der Oxydation aus ihm gebildeten Chlorhydrochinon angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand ward mit Natronlauge stark übersättigt und wiederholt mit großen Mengen Äther ausgeschüttelt. Nach der Destillation des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bildete das Goldsalz grobkörnige Krystalle.

Chloranil kann auch zur Gewinnung von Farbstoffen aus Diaminen verwendet werden. So erhält man durch Erhitzen von 3 kg p-Phenylendiamin<sup>2</sup> mit 1 kg Chloranil auf 150°, wenn man die Temperatur später allmählich auf 170° steigert, einen grünen Farbstoff. Die Oxydation ist beendet, sobald die Probe in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe löst. Die erkaltete Masse wird gemahlen, durch Auskochen mit Wasser vom überschüssigen, in der Reaktion getretenen p-Phenylendiamin befreit, in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen isoliert.

Früher hat es mehr als jetzt, wo billigere Mittel zu Gebote stehen, in der Technik zur Oxydation von Leukobasen gedient.

Dazu soll man Leukobasen<sup>3</sup> mit dem halben bis gleichen Gewicht Chloranil innigst mischen und längere Zeit auf 50—60° erwärmen. Die Leukobasen der Rosanilinreihe sind dann in Farbstoffe übergegangen, die man so gewinnt, wie es für das Endprodukt des auf diesem Wege oxydierten Dimethylanilins<sup>4</sup> empfohlen wird. Man kocht nämlich die erhaltene Masse mit Natronlauge aus, löst die zurückbleibende Base in Salzsäure, fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz oder ähnlichem, und reinigt durch Umlösen.

Auch Malachitgrün<sup>5</sup> entsteht durch Erwärmen des von Chlorzink bedingten Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethylanilin (siehe Seite 828) mit  $\frac{1}{2}$ —1 Teil Chloranil auf 50—60°. Aus der Farbstoffschmelze entfernt man auch hier durch warme verdünnte Natronlauge das Chloranil, resp. seine Oxydationsprodukte, gechlorte Hydrochinone, entfernt.

Nach LEVI wird die Leukobase des Thiophengrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan, durch eine alkoholische Lösung des Chloranils in Thiophengrün übergeführt.

## Chlorjod.

Chlorjod ist von POIRRIER und CHAPPAT<sup>6</sup> zur Oxydation von p-Toluidin empfohlen worden. Man verwendet es entweder, nachdem es mit 5—6fachen seines Gewichtes an Wasser versetzt ist, oder benutzt ein dergleichen erzeugendes Gemisch. Nach der Spezialvorschrift sollen 100 Theile 1

<sup>1</sup> B. 26. 1062. — <sup>2</sup> D. R.-P. 49969. — <sup>3</sup> D. R.-P. 11412.

<sup>4</sup> D. R.-P. 11811. — <sup>5</sup> D. R.-P. 11412. — <sup>6</sup> *Frana. Brev.* 71970.

10 Teilen Jod und 20 Teilen Kaliumchlorat behandelt, oder auf Nylanilin 3 Teile Jodquecksilber und 1 Teil Kaliumchlorat gegeben.

### Chlorkalk.

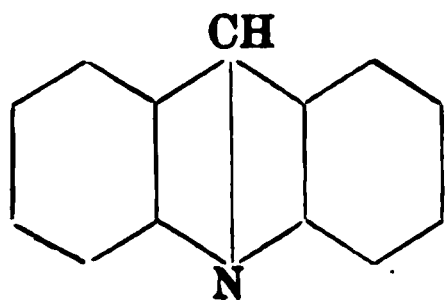
Chlorkalk findet als solcher oder in Gegenwart von Kobaltsalzen Verwendung (siehe übrigens auch weiterhin beim Natriumhypochlorit). Man wird immer in Wasser aufgeschwemmt oder das Filtrat hiervon verwenden, da die Erfolge nicht sehr erfreuliche sein werden.

Holten MEYER und BELLMANN<sup>1</sup> die oxydierende Wirkung von Chlorisatosaure bei Ausschluss von Wasser untersuchen und schwemmten zum Zweck in Chloroform auf. Sie erhielten viel Harz und daneben auch Isatosaure.

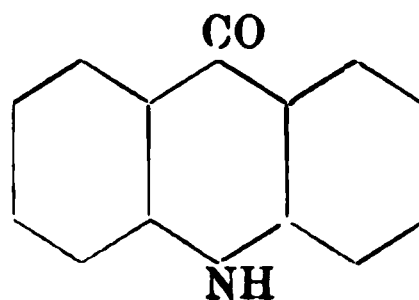
FRITZ und PATRY<sup>2</sup> oxydierten das Phenanthridin  $C_{13}H_9N$ , eine Base, die gegen oxydierende Agentien ungemein energisch widersteht, da sie bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch durch Salpetersäure oder Kaliumpermanganat ein fassbares Produkt liefert, aber erfolgreich mit einer Chlorkalklösung in Gegenwart eines Kobaltsalzes, wobei bekanntlich naszierender Sauerstoff auftritt. Sie verfahren wie folgt:

Fein gepulvertes Phenanthridin wird in einem geräumigen, mit Rückfluss- und Scheidetrichter versehenen Kolben eingetragen, und mit 500 ccm Chlorkalklösung übergossen, welche durch Schütteln von 1 Teil Chlorkalk mit 5 Teilen kaltem Wasser frisch bereitet worden ist. Das Gemisch wird an freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann durch den Scheidetrichter eine 10 prozentige Lösung von salpetersaurem Kobalt zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung eines schwarzen Niederschlages von Kobalthydroxyd. Wenn der Zusatz der Kobaltlösung keine Reaktion mehr hervorruft, wird eine Stunde gekocht, erkalten lassen und filtriert. Auf dem Filter wird dem Kobalthydroxyd gemengt, das unlösliche Oxydationsprodukt Phenanthridins. Dieselben werden durch Waschen mit warmem Alkohol und durch Sublimation getrennt. Sollte etwas unverändertes Phenanthridin im Oxydationsprodukte beigemischt sein, so wird dieses erst dann durch verdünnte Salzsäure entfernt. Das Oxydationsprodukt hat die Formel

dem gleichen Verfahren geht Akridin



in Akridon



### Chlorsäure.

Die Chlorsäure ist ein selten benutztes Oxydationsmittel, weil Körper gar zu leicht geradezu verbrennt, wie es PRAGER<sup>1</sup> beim  $\alpha$ -propylen- $\psi$ -thioharnstoff beobachtete. Das Handelsprodukt enthält von seiner Darstellung her stets etwas Baryt, weil sie nur so gefahrlos führbar ist.

### Chromsäure.

Die Chromsäure findet häufige Anwendung als Oxydationsmittel, allerdings noch weit häufiger nicht als solche, wobei sie als Chromsäure zugesetzt wird, sondern indem sie in den zu oxydierenden Lösungen ihren Salzen, als welche Kalium- und Natriumpyrochromat Verwendung vermittelt Schwefelsäure freigemacht wird. Das Nähere über dieses „säuregemisch“ finden wir bei den genannten Salzen. Dagegen wollen wir in diesem Abschnitt ihre Verwendung in Form ihrer Verbindungen mit organischen Basen mitbesprechen.

Die wässrige Lösung der Chromsäure muss, sobald sie oxydieren wirkt, Chromoxyd ausfallen lassen.

Gelangt eine Lösung zur Oxydation, in der sich eine Säure bildet, die durch Oxydation entstandene Säure kein Salz mit dem Oxyd, so hat das nicht viel zu bedeuten, man filtriert eben heraus Chromoxyd ab, wie wir aus folgendem Patent<sup>2</sup> sehen. Ihm zufolge werden 24,6 kg Monocalciumsalz der Disulfosäure des *m*-Oxytetraäthyldiamidotetramethylkarbinols in 200—300 Liter Wasser gelöst werden, worauf man in die siedenden Lösung sehr langsam eine Lösung von 8 kg  $\text{CrO}_3$  in Wasser gibt. Nach etwa 2 Stunden ist die Oxydation beendet. Man erkennt die Oxydation durch die Abwesenheit von Chromsäure in einer Probe der Lösung. Von dem durch die Oxydation gebildeten Chromhydroxyd wird abfiltriert, und der neue blaue Niederschlag durch Eindampfen der Lösung zur Trockne gewonnen.

In den Laboratorien arbeitet man aber mit der Chromsäure wohl etwas anders, obgleich dieses Verfahren gewiss auch öfters in ihnen angewandt sein wird. Da verfährt man eigentlich bisher fast immer so, dass man Eisessig löst, oder dass man wässrige Lösungen, zu denen man sie zu versetzen beabsichtigt, mit Essigsäure oder Schwefelsäure ansäuert, die dann das gebildete Chromoxyd als Salz in Lösung halten. Auch Salzsäure kann man manchmal für den Zweck. Die Möglichkeit der Bildung von Chlor aus der letzteren Anwendung nicht sehr empfehlenswert erscheinen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure scheint ein genaues Einhalten „molekularen Mengen“ besonders empfehlenswert. Wenigstens berichtet er, dass er, als er Dibromfluoren in eisessigsaurer Lösung genau mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid oxydierte, ein Dibromfluorenketon erhielt, dessen Schmelzpunkt 142,5 erhielt. Wandte er aber einen geringen Überschuss

<sup>1</sup> B. 22. 2993. — <sup>2</sup> D. R.-P. 60961. — <sup>3</sup> B. 16. 1081.

an, so entsteht die zweite bei  $197^{\circ}$  schmelzende Modifikation des

isessig arbeitet man nach KOLBE,<sup>1</sup> um eine ruhige Einwirkung zu  
wa so, daß man die Chromsäure auf einen Trichter bringt, sie  
ähliches Übergießen mit Eisessig löst und diese Lösung zu der  
nden Substanz fließen läßt.

GRÄBE<sup>2</sup> löst man den zu oxydierenden Körper in einem Kölbchen  
auf, dessen Hals etwas verengt ist, an welcher Stelle sich ein  
s befindet. Beim Sieden des Eisessigs wird die auf den Konus ge-  
hromsäure allmählich gelöst und fließt mit der kondensierten Essig-  
Kölbchen.

empfehlenswert ist das HAMMARSTENSche<sup>3</sup> Verfahren, welches darin  
fs man den betreffenden Körper, der auf diese Art oxydierbar ist,  
kolben in Eisessig löst und dazu aus einer Bürette eine 10procentige  
n Chromsäure im gleichen Material, etwa in Mengen von je 10 ccm,  
t. Ein während des Umschwenkens in die Flüssigkeit gehaltenes  
er zeigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an, die man passend  
5 und  $50^{\circ}$  hält. Das auf erneute Zugabe des Oxydationsmittels  
erfolgende Steigen des Thermometers, sowie ein gleichzeitig ein-  
mschlag der grünen Farbe der Lösung in einen bräunlichen Ton  
Ende des Prozesses an, und beim Eingießen in Wasser fällt in  
n Fällen der neugebildete Körper sogleich aus.

H<sup>4</sup> löste die Verbindung, die er zu oxydieren beabsichtigte, in einer  
e in Eisessig auf und kühlte in einer Kältemischung, bis der Eis-  
s, an den Wänden zu erstarren. Sodann wurde der Kolben heraus-  
die berechnete Menge Chromsäure hineingeschüttet und gut um-

Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Kältemischung  
hlich bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde erst auf  
ann  $70-80^{\circ}$  erwärmt und schließlich durch Eingießen in stark  
kalte Schwefelsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden.

anwendung von Schwefelsäure zeigen folgende Verfahren.

B<sup>5</sup> löste 10 g Orthotoluchinaldin in verdünnter Schwefelsäure und  
Mischung von 30 g  $\text{CrO}_3$ , 40 g konzentrierter Schwefelsäure und  
Wasser hinzu. Nach vier- bis fünftägigem Erwärmen auf dem Wasser-  
bade die Oxydation beendet. Darauf fällte er aus der mit Wasser ver-  
setzten Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak, filtrierte und schlug im Fil-  
trat mit Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat nieder. Aus-  
waschung, welchen das Filtrat vom Bariumsulfat beim Eindampfen  
zog dann Alkohol die bei der Oxydation entstandene Säure aus.

versetzte die Lösung von 15 g  $\beta$ - $\alpha$ -Dimethylchinolin in 20 pro-  
centiger Schwefelsäure mit einer erkalteten Mischung von 27 g Chromsäure  
und konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser und erhitzte auf dem  
Wasserbade. Das anfangs ausgefallene Chromat der Base wird scheinbar  
schon vom Oxydationsgemisch angegriffen, und nach zweitägigem Er-

Ch. 2. 30. 469. — <sup>2</sup> Ann. 201. 356. — <sup>3</sup> B. 14. 71.

Ch. 2. 33. 45. — <sup>5</sup> B. 23. 2259. — <sup>6</sup> B. 23. 2257.

hitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden. Trotzdem ist aber noch ein grosser Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen. Nach dem Überhitzen mit Ammoniak ward dieser mit Wasserdampf übergetrieben, und das Filtrat des Chromoxydhydrats zur Trockne abgedampft, wobei aber das durch die Oxydation an die Säure gebundene Ammoniak sich infolge von Dissoziation flüchtigte. Diese, eine Methylchinolinkarbonsäure, wurde dem Rückstand schliesslich durch Alkohol entzogen.

ROHDE<sup>1</sup> teilt mit, dass, wenn man Py- $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin in saurer Lösung einer Oxydation mit soviel Chromsäure unterwirft, als zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlich ist, es unschwer gelingt, aus dem Oxydationsgemisch eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure abzuscheiden, welche sich als Monomethylchinolinkarbonsäure  $C_9H_5N(CH_3)COOH$  erweist.

Nun ist es aber durchaus nicht immer gleichgültig, ob man in saurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet, wie aus den Untersuchungen FISCHER und VAN LOO<sup>2</sup> folgt.

Als sie  $\beta$ -Dichinolylin in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure, die sehr allmählich zugegeben wurde, längere Zeit gekocht (auf 5 g wurde 15—20 Stunden gekocht), fiel durch starkes Verdünnen mit Wasser Metachinolinkarbonsäure aus.

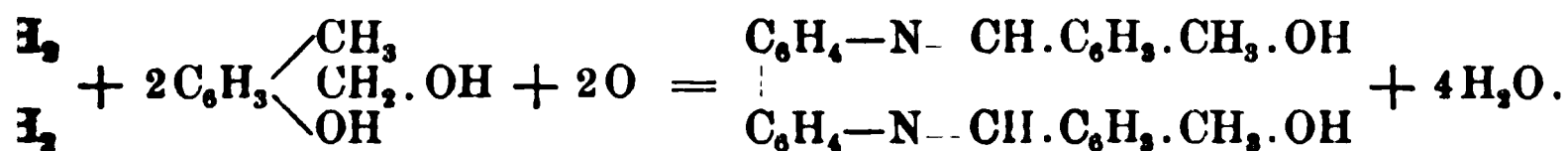
Als sie aber  $\beta$ -Dichinolylin in Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Säure und 1 Gewichtsteil Wasser) lösten und tropfenweise mit einer verdünnten Chromsäurelösung versetzten, darauf die langsam in der Kälte sich gehende Oxydation schliesslich durch Erwärmen unterstützt hatten, fiel beim Erkalten ein krystallisierter Körper ab, der sich nach dem Erhitzen als Pyridilchinolinkarbonsäure erwies. Da in beiden Fällen dasselbe oxydierende Agens verwendet wurde, ist es also lediglich das Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Resultates bewirkt. Das dürfte wohl bei der Oxydation der Alkaloide mit Chromsäure, die ja in neuerer Zeit häufig ausgeführt wird, zu berücksichtigen sein.

Man kann auch, wie WALTER<sup>3</sup> gezeigt hat, wenn Basen im Oxydationsgemisch zu behandeln sind, diese an die Chromsäure binden und mit diesen erhaltenen Salzen oxydieren. Wie man durch Zusammenoxydieren verschiedener Amine unter sich oder mit anderen Substanzen zu Chinolinen gelangen kann, haben wir z. B. bei der Schwefelsäurekondensation Seite 691 kennen gelernt. Auf die entsprechende Art ist man zu Indaminen, Indophenolen u. s. w. gelangt. Charakteristisch für diese Reaktionen ist immer, dass den beiden Komponenten durch das Oxydationsmittel gleichzeitig Wasserstoff entzogen wird, so dass labile Atomkomplexe entstehen, die sich leicht vereinigen. WALTER hat auf diesem Wege benzytidenartige Verbindungen von Aldehyden durch Zusammenoxydieren aromatischer Alkohole mit primären aromatischen Aminen erhalten. Dabei ist das Vorteilhafte, dass Ausbeuten erhalten werden, wie sie sonst infolge der leichten Weiteroxydierbarkeit der Aldehyde, wenn sie durch Oxydation der zugehörigen Alkohole und nachherige Abscheidung als Benzytidenverbindungen gewonnen werden, nicht zu erhalten sind, sowie dass man zu vorher überhaupt nicht darstellbaren Aldehyden gelangen kann. So sollen 60 kg Benzidin in 60 kg Salzsäure und 50

<sup>1</sup> B. 22. 267. — <sup>2</sup> B. 19. 2474. — <sup>3</sup> D. R.-P. 118567.

löst werden, worauf man in die kalte Lösung eine solche aus 50 kg Chromat, die vorher mit Soda neutralisiert wurde, zulaufen läßt, rührt und das entstandene Benzidinchromat<sup>1</sup>  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CrO_4$  Man rührt es sodann in eine Lösung von 70 kg Homosaligenin

(1)  
 $\cdot OH$  (3) in 1200 Liter Wasser ein. Nach 12stündigem Rühren  
 (4)  
 allmählich 70 kg mit 2 Teilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zu bis keine Chromsäure mehr nachweisbar ist, was weitere 12 Stunden Der entstandene Niederschlag ist das Kondensationsprodukt des Aldehyds mit dem Benzidin.



nung des Aldehyds versetzt man ihn mit 50 kg Schwefelsäure, r freie Aldehyd mit Wasserdämpfen übergeht. Man kann nun statt tischen Alkohole als solche auch das Gemisch aus Formaldehyd olen oder sekundären Aminen der Benzolreihe, welches bekanntlich e Alkohole liefert, direkt oxydieren und so zu den verschieden-Aldehyden kommen. So hat WALTER auf diesem Wege auch den -p-amidobenzaldehyd, den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd u. s. w. dar-he auch beim Kupferchlorid).

end WALTER die Aldehyde im Entstehungsmomente in einer ihren verbindungen entsprechenden Form festlegt, wurde bald nachher<sup>2</sup> sie in Form ihrer Anhydroverbindungen mit dem Essigsäure- vor der Weiteroxydation zu schützen, aus der sie dann ebenfalls seifung frei gemacht werden. Auch dieses Verfahren ist allgemeinsten g fähig, d. h. es gestattet Methylgruppen, wenn sie sich in der e einer aromatischen Verbindung befinden, in die Aldehydgruppe en. Man trägt z. B. in eine Mischung von 100 kg Essigsäure- 15 kg Schwefelsäure und 40 kg Eisessig 2,5 kg Metaxylol ein und h und nach unter gutem Rühren 10 kg Chromsäure zu. Durch wird die Temperatur während der Dauer der Operation auf 0—10°

Die Reaktion ist vollendet, wenn sich in einer herausgenommenen Zusatz von Wasser nach Zerstörung des überschüssigen Anhydrids r fester Körper abscheidet. Die Gesamtmenge wird nun in Eis- getragen. Das anfangs ölig ausfallende Produkt wird bald fest. krystallisieren erhält man reines Isophtalaldehydtetraacetat. Durch chen mit der vierfachen Menge 4—5prozentiger Salzsäure erhält ihm den reinen Isophtalaldehyd. Vollkommen analog verhalten o-Nitrotoluol, o-Xylol und p-Xylol. Oder man setzt z. B. zu einer lten Mischung von 40 Teilen Essigsäureanhydrid, 40 Teilen Eisessig ilen konzentrierter Schwefelsäure 5 Teile p-Nitrotoluol,<sup>4</sup> worauf man Chromsäure mit der Vorsicht allmählich zugiebt, daß die Temperatur

<sup>1</sup> Th. 5. 193. — <sup>2</sup> D.R.-P. 121788. — <sup>3</sup> Ann. 146. 340 und B. 31. 1249.  
<sup>4</sup> ex. Brev. 295939.



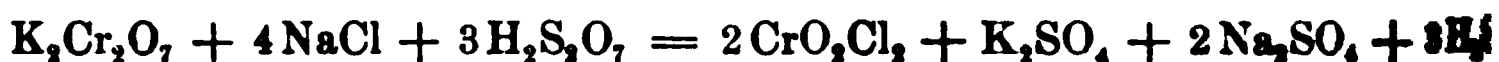
nicht über  $10^0$  steigt. Die anfangs braunrote Flüssigkeit wird grün und ein Harz scheidet sich ab, worauf man in Eiswasser zur Abscheidung des Diacetats des p-Nitrobenzaldehyds führt, welcher Alkohol gut krystallisiert. Durch Kochen des Diacetats mit Salzsäure erhält man den freien Aldehyd.

### Chromylchlorid.

Das Chromylchlorid als oxydierendes Agens hat ETARD<sup>1</sup> eingeführt. Es hat bei seiner Auffindung deshalb großes Interesse erregt, weil es ein Reagens war, das die direkte Gewinnung von Aldehyden aus ringförmigen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten gestattet. Wäre nicht seine Handhabung an sich unbequem, das Arbeiten mit ihm schwierig und die Ausbeute an Aldehyd oft recht gering, und würde es nicht in manchen Fällen versagen, es würde gewiß in den 20 Jahren, die seit der Auffindung seiner Leistung verflossen sind, zu hoher Bedeutung gelangt sein. Es wird ihm diese durch die seit 5 Jahren bekannte, so leicht ausführbare Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden mit Braunstein und trioxymuriatischer Schwefelsäure (siehe Seite 813) und durch andere neuere Verfahren in den meisten Fällen überhaupt streitig gemacht werden.

ETARD fand also bei seinen Untersuchungen, daß ihm die merkwürdige Eigenschaft zukommt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe (ohne Schaden ihrerseits substituiert sein können, in die Aldehydgruppe weiterhin einige Ausnahmen) überzuführen, daß es somit beispielsweise Toluol zu Nitrobenzaldehyd zu oxydieren vermag. Als Zwischenprodukt dieser Reaktion entsteht immer eine Verbindung von der Formel  $x \cdot CrO_2Cl_2$ , worin  $x$  einen aromatischen Kohlenwasserstoff bedeutet; diese verliert  $2HCl$ . Es bildet sich  $x - 2H \cdot 2CrO_2Cl_2$ , welches, durch Wasser, Aldehyde liefert. Manchmal wird aber bei der Reaktion auch der Ring angegriffen, dann bilden sich Chinone.

ETARD gewinnt das Chromylchlorid nach der Gleichung



indem er rauchende Schwefelsäure, Kochsalz und Kaliumpyrochromat in der Menge von etwa 2 kg der Verbindung in einem Kolben von 4—5 Liter Kapazität im Verhältnis der Gleichung zusammengiebt. Während der Reaktion entweicht fortwährend Chlor. Die Destillation wird unterworfen, wenn der Inhalt des Kolbens zu schäumen beginnt. Die Ausbeute beträgt dann 70% der Theorie. Der Verlust schreibt sich daher, daß, wenn entweichende Chlor anzeigt, eine Nebenreaktion, deren Verlauf die folgende Gleichung ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.



ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.

Nach MOISSAN<sup>2</sup> läßt man Chlorwasserstoffgas auf in einer Röhre flüssige Chromsäure einwirken. Unter Bildung dunkelroter Dämpfe, die der Vorlage zum Chromylchlorid (Siedep.  $107^0$ ) verdichten, findet desorption statt.

<sup>1</sup> *Ann. Ch. Ph.* 1881. 218. — <sup>2</sup> *B. Par.* 43. 7.

Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure, wie das Chromylchlorid genannt wird, ist außerordentlich heftig, wie es WALTER<sup>1</sup> zu erfahren erfuhr, als er sie auf Äthylalkohol wirken lassen wollte. Diese Reaktion führte zur Entzündung und Explosion des Gemisches, er fast das Augenlicht verlor. Später hat noch CARSTANJEN<sup>2</sup> mitgeteilt, aber ohne großen Erfolg, da er Eisessig als Verdünnungsmittel benutzte. Das beste Verdünnungsmittel, und auf dieses kommt bei der Oxydation, wie es scheint, alles an, ist, wie ETARD gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff. Man löst nach ihm z. B. Toluol und Chromylchlorid zu je 10 % in Schwefelkohlenstoff und gießt dann allmählich die Säurelösung in die Mischung. Falls es nötig, kühlt man, da der Schwefelkohlenstoff nicht so leicht entzündet wird.

Man setzt so lange zu, als noch Entfärbung eintritt, was besser ist, als eine zu große Menge zu nehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und liefert Benzaldehyd. Nitrobenzol, so behandelt, wird zu Nitrochinon oxydiert, doch konnten HENDERSON und CAMPBELL<sup>3</sup> dies durchaus nicht erhalten, ja glauben, daß ETARD gar kein Nitrobenzol, sondern p-Nitrobenzoesäure, die ihr Entstehen einem Nitrotoluolgehalt im Ausgangsmaterial verdankte, in Händen gehabt habe.

Wir wollen hier noch die sehr genauen Angaben BORNEMANN<sup>4</sup> über die Oxydation des Metatoluylaldehyds nach diesem Verfahren wiedergeben, welche zugleich beweisen, daß selbst die ETARDSche Art zu arbeiten, die Explosionsgefahr ausschließt.

Man verdünnte 35 Teile reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als 100 Teile Chromylchlorid entsprechend 2 Mol. mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 15:100 und fügte die Chromylchloridlösung zu einer Lösung von 10—15 g der Xylollösung hinzu. Nach einiger Zeit lagert sich am Boden des Gefäßes unter Verschwinden der roten Farbe ein kräftiger brauner Niederschlag ab. Dabei tritt starke Erwärmung ein, die abgekühlt werden muß. Es ist durchaus notwendig, im Anfange der Oxydation nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzugeben, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladebraunen Färbung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist; andernfalls können unliebsame Explosionen eintreten. Nach Verlauf von 7 Stunden ist die letzte Portion hinzugegossen worden. Nach weiteren 12 Stunden ist der Niederschlag vollkommen abgesetzt, und war die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden. Nachdem er auf einem mit Glaswolle verstopften Trichter abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen ist, überträgt man ihn in einen Kolben, der auf dem Wasserbade angewärmt wird, während eine Luftpumpe den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff durch den Stopfen geführtes Rohr absaugt. 45 Minuten später ist das Pulver ein völlig trockenes, sehr hygroskopisches Pulver verwandelt.

Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht ratsam, da dabei leicht eine gasförmige Gasentwicklung eintritt, die den Kolben zersprengt. Die so erhaltene Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen und zerfällt dabei in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chrom-

<sup>1</sup> *n. Ch. Ph.* 66. 387. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 110. 51. — <sup>3</sup> *B.* 23. R. 497. 17. 1464.

säure. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar darnach durch Destillation über Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsauren Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen. Bei weiterer Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitverbindung über. Die ätherische Lösung wäre zu dem Zweck mit einer sehr konzentrierten Lösung des Bisulfits kräftig durchzuschütteln.

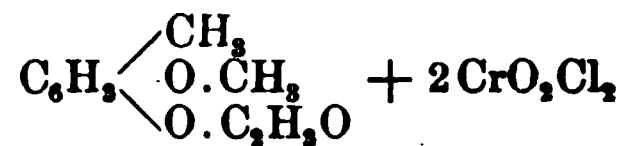
Nur bei Beachtung aller der angeführten Vorsichtsmaßregeln erhält man nach BORNEMANN befriedigende Resultate.

RICHTER<sup>1</sup> hat in ähnlicher Art den Paranitrobenzaldehyd dargestellt. Dagegen gelang es nicht, vom Dinitrotoluol ausgehend, mittels Chromchlorid zum Dinitrobenzaldehyd zu kommen. ETARD selbst giebt an, sein Oxydationsmittel bei Säuren, wie Benzoesäure u. s. w. (und eben auch Essigsäure), zu keinem brauchbaren Resultate führt.

V. MILLER und ROHDE<sup>2</sup> erhielten, als sie Hydrozimtaldehyd genau dem ETARDSchen Verfahren aus Propylbenzol darstellen wollten, keine von diesem, sondern das isomere Benzylmethylketon. Beim Behandeln von Isopropylbenzol nach dieser Methode bekamen sie Hydratropaaldehyd und Acetophenon, die sie mittels Bisulfit voneinander trennten.

Andererseits gelingt es ganz gut mit seiner Hilfe vom Thioanisol  $C_6H_5S-CH_3$  zum Thiophenaldehyd  $C_6H_5S-CHO$  zu kommen.

Wir ersehen aus folgendem, daß auch seine technische Verwertung nicht ausgeschlossen angesehen wird. Man soll nämlich, um zu Vanillin zu kommen, vom Acetylkresol ausgehen. Zu ihm kommt man durch Erhitzen von bei 219—220° siedendem Kresol mit Essigsäureanhydrid und nach Rectifikation, bei der es zwischen 246—248° übergeht. Von diesem kocht man sich eine fünfprozentige Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform her, und setzt langsam unter Rühren, damit die Temperatur 40° nicht steigt, eine fünfprozentige Lösung von Chromylchlorid im gleichen Lösungsmittel zu. Die Menge soll entsprechend der von ETARD für das oben angegebene Gleichung genommen werden. Nach beendeter Reaktion sieht man sich am Boden feine Krystallnadeln von der Formel



aus. Die abfiltrierten Krystalle werden mit Wasser übergossen, was die Abscheidung eines Öles führt, welches größtenteils Acetylvanillin ist.

### Eisenacetat.

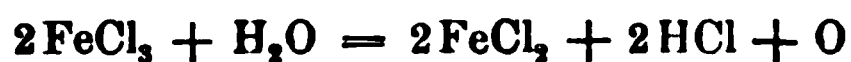
Von dem Gedanken ausgehend, daß auch im Pflanzenorganismus Hexosen in Pentosen übergehen, unternahm RUFF,<sup>4</sup> die Glukose resp. das erste, theoretisch mögliche Oxydationsprodukt, die Gluconsäure, in Form ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlicht zu oxydieren.

<sup>1</sup> B. 19. 1061. — <sup>2</sup> B. 23. 1074. — <sup>3</sup> Franz. Brev. 250535. — <sup>4</sup> B.

Verwendung von 1 Mol. basischem Ferriacetat (Pharm. germ. III) glukonsaures Calcium erhielt er binnen 4 Tagen unter Entwicklung von Kohlensäure eine dunkelgelbe, FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Lösung reduzierende Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation Menge Ameisensäure isolieren liefs. Mit Ferricyankalium vom Eisenchlorid befreit, gab die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin erhitzt eine Fällung von Osazonen, aus denen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser eine Fraktion vom Schmp. 162—163° isolieren liefs, die Analyse auf ein Pentosazon nahe stimmende Zahlen gab. Im basischen liegt also ein sehr milde wirkendes Oxydationsmittel vor. RUFF später, um mit größeren Mengen auf einmal arbeiten zu können, verwandte das glukonsaure Calcium zur Arabinose sowohl mit Bromnatriumcarbonat (siehe Seite 824) als auch mit Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoffoxyd) ausgeführt.

### Eisenchlorid.

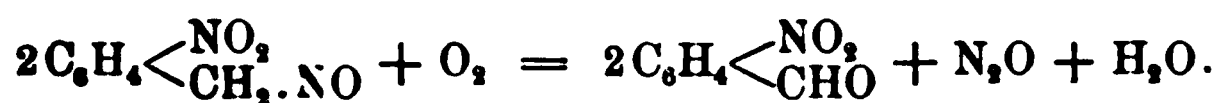
Eisenchlorid verwendet man zu Oxydationszwecken meist in wässriger Lösung, in der man mit dieser, wenn in der Kälte keine Reaktion eintritt, auch Lösungen in Eisessig sehr brauchbar. Dabei ist zu beachten, dafs bei diesen Oxydationen nach der Gleichung



freie Sauerstoffmenge frei wird. In folgender Weise vermied v. BAEYER<sup>1</sup> diese störend erweisende Nebeneigenschaft des Oxydationsmittels.

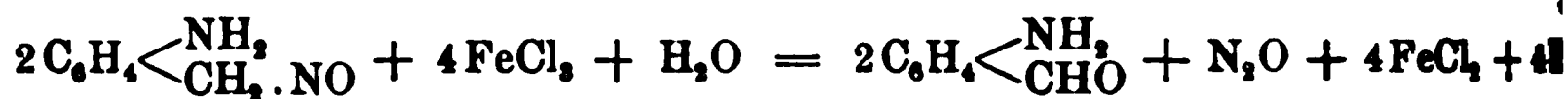
Die Darstellung des Indoxanthinsäureesters eignet sich am besten die Darstellung des Indoxylsäureesters mittels Eisenchlorid, jedoch gehört diese zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die freie Indoxylsäure den Indoxanthinsäureester zersetzt, und die Reaktion außerdem bei niedrigen Temperaturen stehen bleiben kann. Zwecks Oxydation wurde Indoxylsäureester in 4 Teilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch bereitetem Eisenoxydhydrat aus 2 Teilen käuflichem krystallisiertem Eisenchlorid. Die Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur verdünnten Lösung von 4 Teilen krystallisiertem Eisenchlorid in 4 Teilen Wasser einmal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nach dem Abkühlen wird mit einer beträchtlichen Menge 60° warmen Wassers verdünnt und die erhaltene Lösung vom Eisenoxydhydrat abfiltriert und mit Wasser geschüttelt.

Wie FABRIEL<sup>2</sup> gefunden hat, werden Nitrosoverbindungen durch Oxydation mit Eisenchlorid glatt zu Stickoxyd und Aldehyden oxydiert, so Nitrosomethyl-o-nitrobenzol zu o-Nitrobenzaldehyd



Oxydation von Nitrosomethyl-o-amidobenzol zu Amidobenzaldehyd, so, dafs er in Rücksicht auf die Gefahr, dafs der zu erwartende

Amidoaldehyd sogleich durch überschüssiges Oxydationsmittel weiter oxydirt werden würde, etwas weniger als die berechnete Menge Eisenchlorid wandte. Sie kam als einprozentige saure Lösung zur Verwendung, die folgender Gleichung



wirkt. Dazu wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben 1,5 g Methylamidobenzol durch verdünnte warme Salzsäure gelöst, und dann 1200 statt 1235 ccm Eisenlösung zugegeben. Beim Erwärmen bräunt die Flüssigkeit und schäumt, ehe sie ins Kochen gerät. Mit dem Dampf geht dabei ein wenig Salicylaldehyd über. Verlassen den Kühler vollständig schmacklose Dämpfe, so macht man mit Natronlauge schwach alkalisch, so daß sich schwarzes Eisenoxydul bezw. -oxyduloxyd ausscheidet. Bei weiterem Sieden geht jetzt mit dem Dampf der Amidobenzaldehyd über, den man dem Destillat mittels Äther entzieht, welcher 0,5 g von ihm hinterläßt.

Wie WICHELHAUS<sup>1</sup> festgestellt hat, kommt man folgender Art Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd. Man erwärmt 1 Teil  $\beta$ -Naphtochinon mit 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, im Wasserbade. Ist das Gefäß bis über die Flüssigkeitsgrenze in das warme Wasser zu tauchen und stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu vermeiden. Schon bei 50° beginnt die Reaktion und nach einer Viertel- bis halben Stunde erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben Niederschlag, welches sich schnell absetzt. Man filtriert, wäscht das Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion, und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbade mit Alkohol, worauf man aus Eisessig oder Aceton unkrystallisiert.

Wie aus WICHELHAUS' Mittheilungen an anderer Stelle<sup>2</sup> folgt, kann unreines  $\beta$ -Naphtochinon nach dieser Methode folgender Art mit Erfolg oxydirt werden. 1 Teil unreines  $\beta$ -Naphtochinon wird mit Wasser angeschlemmt und unter fortwährendem Umrühren zu einer Lösung von 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, bei einer Temperatur von 50° allmählich zugegeben. Man erwärmt so lange (ca. 3—4 Stunden) an, bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen das gebildete Oxyd zu Boden fallen läßt und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar ist, alsdann ist die Reaktion beendet. Das noch schwarzbraun aussehende Oxyd wird abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Wasser möglichst vom überschüssigen Eisen befreit (Probe mit Ferrocyankalium). Dieses feuchte Oxyd, welches noch Verunreinigungen enthält, wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht unter vorsichtigem Zusatz von Sodalösung, bis eine abfiltrirte Probe eine dunkelrote klare Färbung angenommen hat. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der heißen Lösung das Oxyd in fast reinem Zustand ab. Der Rückstand wird noch 2—3 mal ebenso, wie oben angegeben, gekocht. Ein Überschufs von Soda ist thunlichst zu vermeiden, weil dadurch auch die unreinen Nebenprodukte gelöst werden, so daß das Oxyd weiter gereinigt und wieder verunreinigt wird.

DIANIN hat schon früher in der Lösung von Eisenchlorid in

<sup>1</sup> D. R.-P. 83042. — <sup>2</sup> B. 30. 2199.

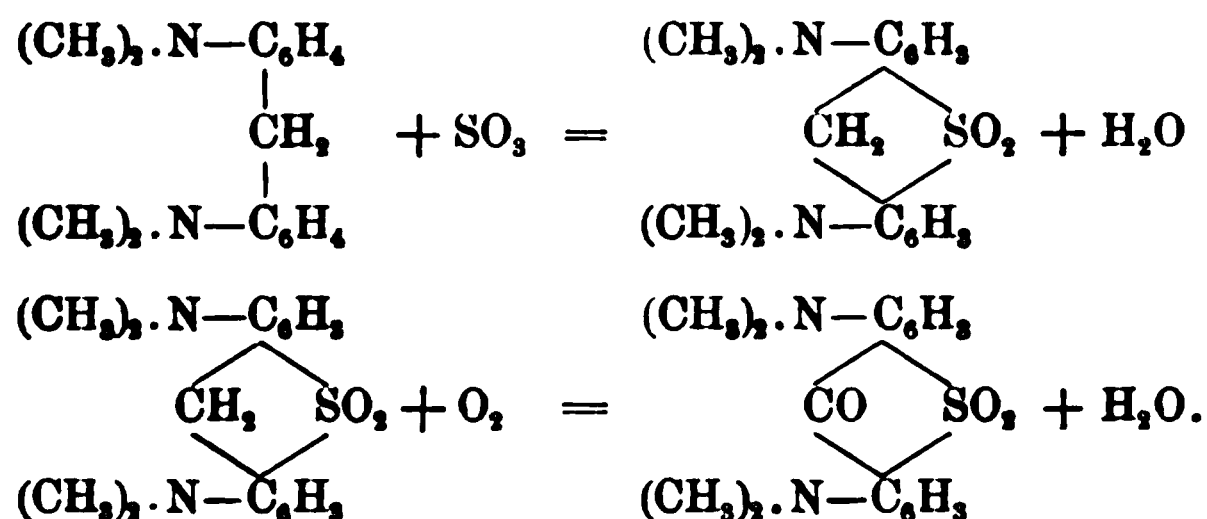
schnetes Mittel für die Oxydation von Naphtolen zu Dinaphtolen  
Vrrr<sup>1</sup> löste daraufhin 10 g Paratolylnaphtylamin in 40 ccm Eis-  
ste mit einer Lösung von 10 g festem Eisenchlorid in ebenfalls  
essig, kochte kurze Zeit und kam so in der That zu dem gesuchten  
Dinaphtylreihe. Die Ausbeute betrug aber nur 4 g.



nsäure z. B. erzeugte weder in der Kälte noch in der Wärme  
r Dinaphtylbase.)

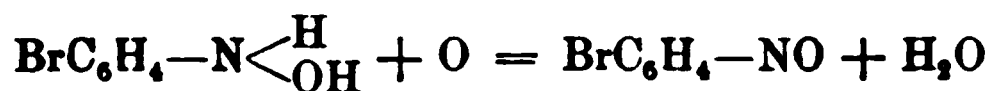
den vorliegenden Zweck sind also wässrige und Eisessiglösungen  
verwendbar.

andelt man Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit rauchender  
säure, so entsteht direkt ein Sulfon, welches sich mit Eisenchlorid  
einem Keton oxydieren läßt.



verfährt dazu so, daß man 10 kg Tetramethyldiamidodiphenyl-  
allmählich in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 20% SO<sub>3</sub> Gehalt  
Nachdem alles gelöst ist, wird die Masse auf 150° erwärmt, und  
ange bis der in einer Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und  
en mit Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht  
nilt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse in Wasser einlaufen  
und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Das Sulfon scheidet sich  
ger Niederschlag ab, der beim Behandeln mit Eisenchlorid das  
bt.

stzt man nach BAMBERGER<sup>3</sup> eine wässrige alkoholische Lösung  
phenylhydroxylamin unter Eiskühlung mit Eisenchlorid, so lange  
Fällung entsteht, so erhält man nach der Gleichung



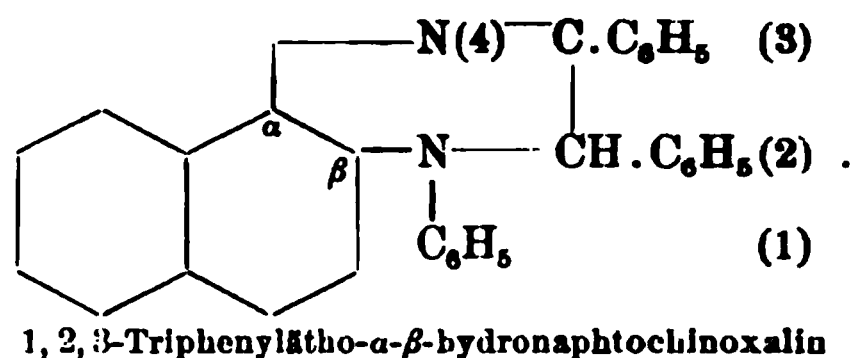
sobenzol BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NO, welches durch Dampfdestillation leicht  
len rein zu erhalten ist.

chlorid ist auch im stande aus leicht oxydablen Dihydrobasen zwei  
fatome herauszunehmen. So erhielt FISCHER,<sup>4</sup> als er etwas Di-  
drochinoxalin in heißem Alkohol löste und etwas Eisenchlorid  
, eine dunkelrote Lösung, die sich nach ein paar Augenblicken  
worauf auf Wasserzusatz Diphenylchinoxalin auskrystallisierte.

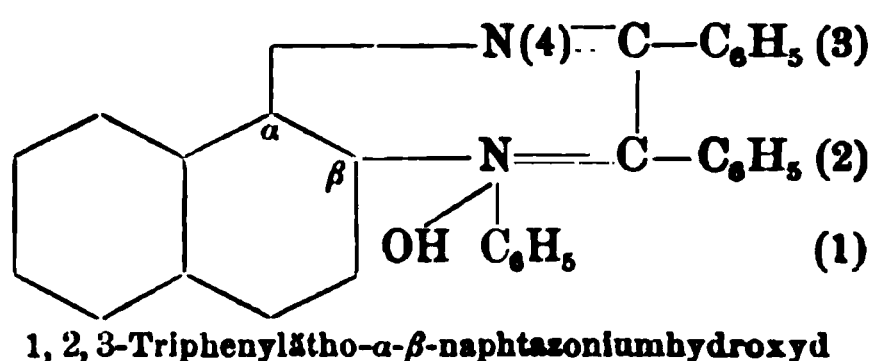
1. 728. — <sup>2</sup> D. R.-P. 54621. — <sup>3</sup> B. 28. 1222. — <sup>4</sup> B. 24. 721.

Mit RUFF<sup>1</sup> zusammen hat er dann das Verhalten im Amid substituiertes Dihydrochinoxaline gegen Eisenchlorid untersucht.

Als Beispiel wählte er das aus Benzoin und  $\beta$ -Phenyl-o-naphthylin entstehende



Bei der Oxydation geht die Base glatt in die entsprechende Azoni über, welcher man die Constitution



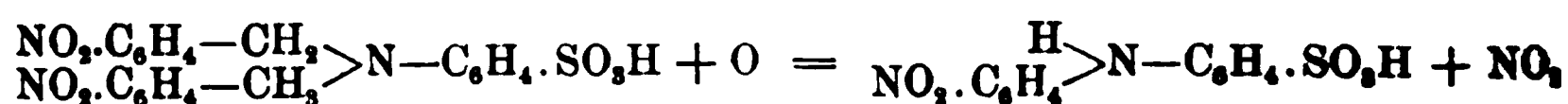
zuerteilen muß.

Man löst zu diesem Zwecke die Base in siedendem Alkohol zu der heißen Lösung wässriges Eisenchlorid im Überschuss hin. Die Lösung wird zunächst braunrot, dann hellgelb und scheidet nach Augenblicken ein eisenhaltiges Salz der Azoniumbase in Form glänzender, braungelber Nadeln aus. Wird dieses Eisensalz in Wasser gelöst und dann mit überschüssigem Alkali versetzt, so extrahiert Äther die gebildete Base, welche beim Abdestillieren des Äthers als eine kristalline Masse zurückbleibt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol

Bei der Besprechung der Oxydation mit Bleisuperoxyd (siehe oben) führen wir näheres (siehe auch die Oxydationen mit Persulfat) über die Verhältnisse bei der Oxydation von Amido- bzw. Amidooxyanthrachinonsäure zu Polyoxyanthrachinondisulfosäure unter Verlust der Amidogruppe. Ein zu diesem Zwecke gleichfalls verwendbares Oxydationsmittel ist Ferrichlorid.

Löst man 10 Teile saures Kaliumsalz der Diamidodisulfosäure<sup>2</sup> in heißem angesäuertem Wasser und versetzt mit der besten Menge Ferrichlorid, so ist nach kurzem Kochen die Lösung blaugrün und die Bildung der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure, die man aus der filtrierten Lösung durch Aussalzen als saures Salz isoliert, beendet.

Behandelt man eine Lösung von 233 kg o-dinitrodibenzylsulfonatrium<sup>3</sup>



<sup>1</sup> B. 24. 1871. — <sup>2</sup> D. R.-P. 104244. — <sup>3</sup> D. R.-P. 110173.



der Reaktion auch beim Natriumpyrochromat) oder der äquivalenten o-dinitrodibenzyltoluidin- oder o-dinitrodibenzylxylylidinsulfosauren 500 Liter Wasser mit 820 kg Eisenchlorid von 40  $\%$ , und unter Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation, so gehen mit ihm Aldehyd bzw. seine Isomeren über.

### Eisenoxyhydrat.

Oxyhydrat<sup>1</sup> ist zur Oxydation von Leukobasen empfohlen worden. Eine Mischung z. B. von 1 Teil salzsaurem Leukanilin mit einem Teil von Eisenoxyhydrat soll in offenen oder geschlossenen Gefäßen auf 120—160° erhitzt werden, bis eine metallisch glänzende grüne Lösung entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser geht der farbige Farbstoff in Lösung, aus welcher er durch Aussalzen abgetrennt wird.

Es ist anzunehmen, daß alkalische Eisenoxydlösungen zu manchen Zwecken brauchbar sein werden. Verwendung haben sie meines Wissens nicht gefunden. Man erhält eine derartige Lösung z. B. durch Zugabe von 1 Teil einer 20prozentigen Eisenchloridlösung mit 1 Teil 10prozentigen Weinsäurelösung und 4 Teilen 10prozentigem Ammoniak.

### Eisenoxysulfat.

Eisenoxysulfat ist nach Art des Eisenchlorids zum Zusammenfügen von Einzelmolekülen zu Doppelmolekülen geeignet.

Es ist DIANIN auf diesem Wege Thymol in Dithymol



Um die Lösung neutral zu halten, wird man ihr wohl am besten vornherein Eisenoxyhydrat zufügen. DIANIN hat, was sicher ist, eine Natriumkarbonatlösung hierzu verwendet, da diese nicht zugesetzt sondern nur portionsweise zugesetzt werden kann. Das Eisenoxysulfat auch sonst zu Oxydationen brauchbar ist, ergibt sich aus folgendem.

Monocalciumsalz der Disulfosäure von m-Oxytetramethyldiamidobenzol (Tetramethyl-Patentblau) werden in etwa 2000 Liter Wasser in Lösung wird zum Kochen erhitzt und langsam mit einer Lösung schwefelsaurem Eisenoxyd<sup>2</sup> in etwa 1000 Liter Wasser vermischt. Die Flüssigkeit ca. 3—4 Stunden im Sieden, trägt dann Schlemmstein und kocht weiter, bis eine abfiltrierte Probe mit Ammoniak klar und vollständig frei von Eisensalzen ist. Hierauf wird das Reaktionsgemisch konzentriert, und der neue blaue Farbstoff durch Eindampfen der Lösung gewonnen. Weit befriedigendere Resultate giebt aber die Oxy-Chromsäure (siehe dort).

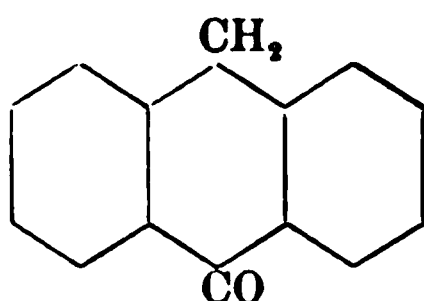
## Hydroxylamin.

Oxydationswirkungen des Hydroxylamins sind öfters beobachtet. Doch sind sie meist unbeabsichtigte Nebenwirkungen bei der Darstellung von Oximen gewesen. Als direktes Oxydationsmittel kommt es bisher nicht in Betracht. Nach BILTZ<sup>1</sup> scheint außerdem die Oxydationswirkung nicht auf freies Hydroxylamin sondern seinen Salzen zuzukommen. So zeigte sich bei einer Oxydationswirkung des Hydroxylamins, in die gleichzeitig Salzsäure mit eingriff,

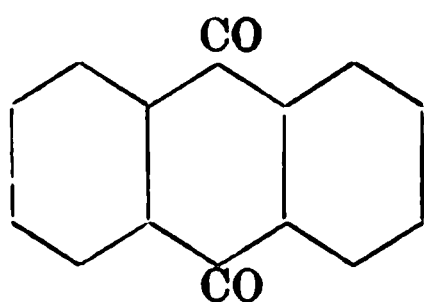


das Hydroxylaminchlorhydrat in Salmiak übergegangen war. Und mit dieser Anschauung stimmen auch die folgenden Beobachtungen überein.

V. MEYER<sup>2</sup> teilt nämlich mit, daß es auf das Oxanthranol



— die Verbindung wurde in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure 2—3 Stunden auf 160—170° erhitzt.  
— wesentlich oxydierend wirkt, indem neben Salmiak Antrachinon



gebildet wird, von dem ein Teil gleichzeitig in eine Oximidoverbindung übergeht.

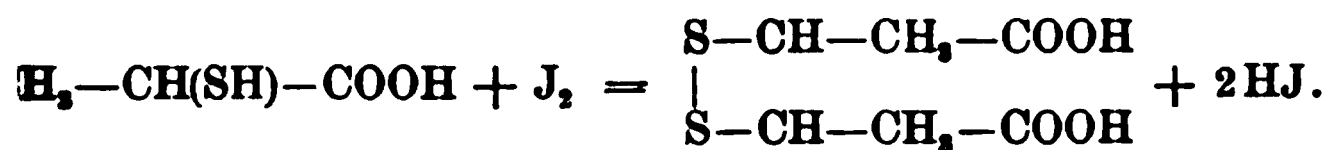
Krokonsäure<sup>3</sup> ist durch Hydroxylamin in das Pentoxim der Krokonsäure verwandelt worden, welchem Vorgange ebenfalls eine Oxydation zu Grunde liegt. Häufig geht aber seine Wirkung selbst unter den angegebenen Bedingungen in ganz anderer Richtung vor sich, auch hängt sie von der Menge der überschüssig angewandten Salzsäure ab. So fanden NIECKE und KEHRMANN,<sup>4</sup> daß salzsaures Hydroxylamin auf wässrige Hydrochinon nur wenig reagiert, in Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure hat es aber reichlich Chinondioxim  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{NOH(1)} \\ \text{NOH(4)} \end{smallmatrix}$  gebildet.

## Jod.

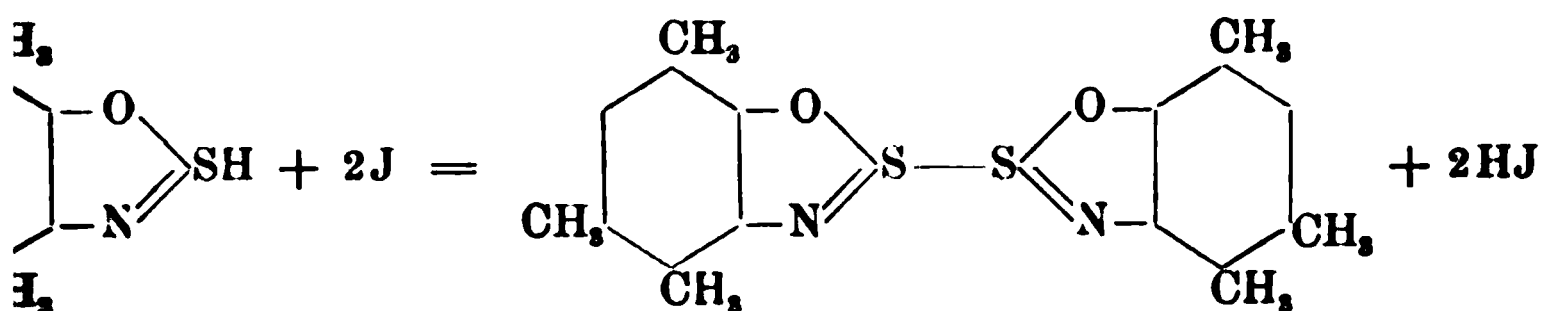
Jod ist besonders zum Wegnehmen eines einzelnen am Schwefelatom des Wasserstoffatoms geeignet, wobei zugleich Zusammentritt zweier

<sup>1</sup> B. 29. 2080. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 29. 497. — <sup>3</sup> B. 19. 305. — <sup>4</sup> B. 19. 305.

olekül eintritt. So fand LOVEN,<sup>1</sup> daß die  $\alpha$ -Thiomilchsäure durch Oxydation und zwar am besten durch Jod (auch Eisenchlorid) Iodilaktylsäure übergeht.



SON und SCHENKE<sup>2</sup> verwendeten dieses Ersatzverfahren für eine Oxydation so, daß sie das Thiocarbamidocumenol



atriumsalz verwandelten, und auf dieses in alkoholischer Lösung setzen lassen. Nach 24 Stunden hatte sich das Disulfür in Krystallen abgeschieden.

Setzt man Terpentinöl  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  mit Jod, so wird nach KEKULÉ<sup>3</sup> neben Kohlenwasserstoffen auch Cymol  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  gebildet. Das Jod wirkt ähnlich dehydrogenisierend wie wir es vom Brom in Bezug auf Benzol- und Phenolkarbonsäuren hörten. Nur sind hier die Ausbeuten im Gegenbromverfahren ganz ungenügende.

Kaliumbichromat. siehe Kaliumpyrochromat.

### Kaliumchlorat.

Kaliumchlorat wird in den Laboratorien fast nur in Gegenwart von Salzsäure als Oxydationsmittel verwendet.

Die ausgezeichnete Wirkung zum Oxydieren von bei hoher Temperatur auskohlendem freier werdendem Wasserstoff ist eigentlich nur für die Alizarinsynthese bekannt, siehe das nähere darüber Seite 264, und doch mag es so weitergeben, in welchem es z. B. auch zum Dehydrieren sonstiger ringförmiger Atomkomplexe mit Erfolg herangezogen werden kann ganz wie in der Alizarinschmelze ihrer Hydrierung entgegenkommt. Wie sehr Zugabe richtiger Oxydationsmittel gerade die Ausbeuten bei der Chinolinsynthese zu verbessern vermag, haben wir auch bei der Chinolinsynthese nach KNÜPPEL unter Verwendung von Kaliumchlorat auf Seite 692 kennen gelernt.

Nicht vergessen wollen wir, daß ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure statt oxydierend auch chlorierend wirken kann (siehe Seite 335). Wie wir bereits auf Seite 829 seine Verwendung zur Darstellung von Phenylendiamin in Tetrachlorchinon, ein Fall, in welchem es sowohl chlorierend als auch oxydierend zugleich wirkt.

<sup>1</sup> Ch. 2. 29. 372. — <sup>2</sup> B. 22. 3238. — <sup>3</sup> B. 6. 487.

Wenn sich Theobromin<sup>1</sup> auch ganz gut mit Chlor oxydieren läßt, geht seine Oxydation doch weit besser mit Kaliumchlorat und Salzsäure vor sich, und um zur Oxy-3,7-Dimethylharnsäure zu kommen, trägt man CLEMM<sup>2</sup> in 8 Teile Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 15 Teile Wasser, worin 5 Teile Theobromin suspendiert sind, allmählich unter Erwärmen auf 40—50° 2½ Teile chlorsaures Kalium ein, worauf sich die Base vollkommen auflöst und eine Lösung von Methylalloxan entsteht. Am Ende der Reaktion scheidet sich jedoch die Oxy-3,7-Dimethylharnsäure krystallinisch aus. Ihre Menge vermehrt sich beim Abkühlen; im Ganzen beträgt sie etwa 10 % des angewandten Theobromins. Der neue Niederschlag wird durch Umkrystallisieren aus etwa 12 Teilen heißen Wassers gut gereinigt. Dabei ist aber längeres Erhitzen zu vermeiden, weil sonst Umwandlung in die Isoverbindung stattfindet.

PRAGER<sup>3</sup> löste z. B. 5 g n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff in 50 ccm eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches und fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Mol. KClO<sub>3</sub> auf 1 Mol. Thioharnstoff) unter geringem Erwärmen hinzu, worauf sich das Oxydationsprodukt nach längerem Stehen der Flüssigkeit teils in weißen Nadeln, teils als braunes Harz abschied, welches beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls die weißen Krystalle gab.

ANDREASCH<sup>4</sup> übergoss 5 g Sulfhydanthoin mit 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,08) und trug 4,2 g Kaliumchlorat in 5 Portionen ein. Die etwaige zu heftige von Chlorentwicklung begleitete Reaktion verhindert durch sofortiges Abkühlen. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmaßregel verläuft sich alles ohne merkbare Gasentwicklung, und die farblose Flüssigkeit trübte sich bald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl. Nach der Gleichung



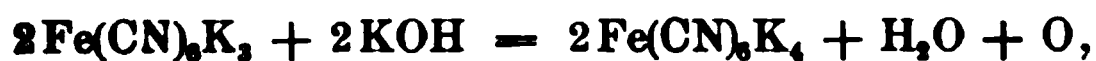
war das Sulfhydanthoin zur Karbamidsulfonessigsäure oxydiert worden. Ausbeute an Kaliumsalz betrug im Durchschnitt 70 % vom Gewicht des verwendeten Sulfhydanthoins, doch müssen die angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kaliumsalz erhalten wird, indem die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

### Kaliumferricyanid.

Ursprünglich hatte BOUDAULT<sup>5</sup> das Cyan als Oxydationsmittel verwenden wollen, indem er eine dem Chlor entsprechende Wirkung von ihm erwartete. Bei der Unbeständigkeit des Cyans unter dem Einfluß von Wasser, vermochte er aber zuverlässige Resultate nicht zu erzielen, und so ging er zu einem anderen Körper über, von dem er annahm, daß er in Folge des nur lose gebundenen Cyans ebenfalls Oxydationswirkungen ausüben könne, und als solcher schlug ihm das Kaliumferricyanid, mit seinem Bestreben in Gegenwart von Alkalien wieder in Ferrocyanid überzugehen,

<sup>1</sup> Ann. 215. 304. — <sup>2</sup> B. 31. 1450. — <sup>3</sup> B. 22. 2994. — <sup>4</sup> B. 13. 1421.

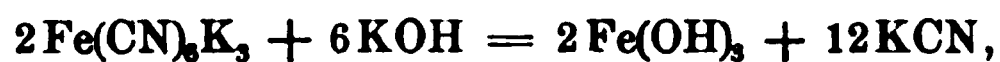
<sup>5</sup> J. pr. Ch. 36. 24 (1845).



amferricyanid gehört zu den Reagentien, bei denen sich die Lösung auch äußerlich leicht zu erkennen giebt, denn, wenn diese die tiefrothe Farbe der Lösung in die schwachgelbe des Blutes umwandelt.

REISNER<sup>1</sup> findet beim Arbeiten mit rotem Blutlaugensalz, wenn die Temperatur 60° übersteigt, eine Abscheidung von Eisenoxyd aus dem Salze, was sich nach ihm als erste und wichtigste Vorschrift für die Verwendung des Ferricyankaliums ergibt, Oxydationen mit diesem Salze über 60° hinaus vorzunehmen. Obgleich die Ferricyansalze in der Regel um so kräftiger oxydierend wirken, je höher ihre Temperatur ist, doch nach seinen Erfahrungen der Effekt der Oxydationen derselbe, ob man sie bei 100° verlaufen läßt oder bei 60°, wenn letzteren Falle etliche Stunden zugeben muß. Ja auch in der Oxydationswirkung eine vollkommene, nur erfordert sie hier eine längere Zeit.

Reisner'sche Vorschrift für die partielle Zersetzung schreibt er



an die Stelle der eigentlichen Oxydation unter Bildung von Ferrocyanid.



Reisner ist es also lediglich das gelöste oder vielleicht auch nur Eisenoxydhydrat, welches, durch Dissociation in der Flüssigkeit in Eisenhydroxyd und Cyankalium erzeugt, der Träger des Sauerstoffs ist. Die Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Eisenhydroxyd wird hier durch die Anwesenheit des Cyankaliums außerordentlich begünstigt. Denn dieses zeigt ja das größte Vermögen, Ferrocyansalze zu erzeugen, und löst hierbei, wenn sich ihm Gelegenheit bietet, Eisenoxydul selbst Schwefeleisen und metallisches Eisen, letzteres unter Wasserstoffentwicklung, auf.

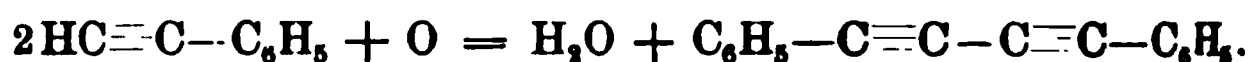
Ähnlich verwendet man bei Oxydationen mit Ferricyankalium Natriumhydroxyd als Alkali. Sollten diese aber den zu oxydierenden Körper resp. das Endprodukt angreifen, so nimmt man eine Lösung von Natriumcarbonat.

Der letzte Punkt sei hier ausführlicher zugleich mit Rücksicht auf den Einfluß der in dem Ringe vorhandenen Gruppen auf benachbarte Wasserstoff-

Ferricyankalium ist im großen ganzen ein recht mildes Oxydationsmittel. Einerseits ist eine der schwierigsten ausführbaren Oxydationen die von Phenol. Sie gelingt eigentlich nur mit Ozon (siehe weiteres bei S. 341), auch mit diesem kräftigen Mittel nur unvollkommen. Ersetzt man den Benzolring drei Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, und geht Nitrobenzol aus, so ist durch diese drei Gruppen jetzt ein Wasserstoffatom so beweglich geworden, daß es sogar von Ferricyankalium oxydirt werden kann.

zu Hydroxyl oxydiert wird. Weiter ist das Trinitrobenzol ganz im Gegensatz zum Benzol so empfindlich, daß es von Natronlauge allein angegriffen wird, und so mußte HEPP,<sup>1</sup> als er diese theoretisch nicht unternommene Oxydation ausführte, so verfahren, daß er 2 g Trinitrobenzol  $C_6H_3(NO_2)_3$  ungefähr 200 ccm einer verdünnten Natriumkarbonatlösung überließ, nachdem er zum Sieden erhitzt hatte, in kleinen Portionen 7 g in Wasser gelöstes Ferricyankalium zugab. Nach fünf Minuten langem Kochen ließ er etwas ungelöstes Trinitrobenzol ab, säuerte an, und extrahierte mit Äther die Pikrinsäure  $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ .

BAEYER<sup>2</sup> führte mit dem Mittel eine so empfindliche Oxydation des Phenylacetyls mit seiner dreifachen Bindung zum Diphenylacetylen aus. Er trug dazu die 1 Mol. des Acetyls entsprechende Menge der Verbindung desselben in eine kalt gesättigte und mit 1 Mol. Kali verseifte Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium ein und ließ 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde getrocknet und sodann der neue Körper mit Alkali extrahiert.



KÖNIG<sup>3</sup> verfuhr so, daß er 2 g einer empfindlichen Base mit 40 ccm Äther und einer Lösung von 7,5 g Kaliumferricyanid und 13,5 g Äther in 60 ccm Wasser in einem Scheidetrichter schüttelte, wodurch das Oxydationsprodukt so schnell wie möglich weiterer Oxydationswirkung entzogen wurde. Nachdem hernach der Äther in einem Kolben durch einen Luftstrom verdunstet war, blieb das Oxydationsprodukt in krystallisiertem Zustande zurück.

Mit Ferricyankalium kann man z. B. Nitrosoverbindungen zu Nitroverbindungen oxydieren. So löste SCHIFF<sup>4</sup> 5 g Nitrosothymol in verdünnter Alkalilauge, die 30 g KOH enthielt, setzte eine Lösung von 110 g Ferricyankalium zu, und erwärmte auf dem Wasserbade, bis die rote Farbe der Lösung gelb übergegangen war, worauf er aus dem Filtrat das Nitrothymol mit Schwefelsäure fällte.

Es führt die Hydroxylaminderivate der Chinone (siehe Seite 24) zu Dinitrosoderivaten, also nicht Nitroderivaten, wie man nach der vorangehenden Angabe erwarten sollte, über. (Diese Dinitrosoderivate werden erst von rauchender Salpetersäure in Dinitroderivate verwandelt.) Zur Ausführung der Oxydation löst man nach NIETZKI und KEHRMANN<sup>5</sup> Chinondioxim



in Alkalilauge, fügt Ferricyankaliumlösung zu, worauf sofort ein gelber Niederschlag des Oxydationsproduktes entsteht.

Läßt man auf alkalische Diazobenzollösung Ferricyankalium (oder Kaliumpermanganat bzw. ähnliche Oxydationsmittel) wirken, so erhält man den ursprünglich Diazobenzolsäure genannten Körper von der Formel  $C_6H_3N_2O_4$ , welcher also das vierte mögliche Nitranilin  $C_6H_4.NO_2.NH.NO_2$  ist (siehe Seite 763).

Man diazotiert zu seiner Darstellung<sup>6</sup> 10 Teile Anilin unter Anwesenheit von 30 Teilen Salzsäure (1,17 spez. Gew.) und 7,4 Natriumnitrit, und

<sup>1</sup> Ann. 215. 353. — <sup>2</sup> B. 13. 1423. — <sup>3</sup> Dissert. Leipzig 1891.

<sup>4</sup> B. 8. 1501 u. 10. 612. — <sup>5</sup> B. 20. 615. — <sup>6</sup> D. R.-P. 70813.

Verbindung zu der mit Eis gekühlten Mischung von 71 Teilen Ferrisulfat in 250 Teilen Wasser und 100 Teilen Natronlauge von 20% NaOH hinzu, worauf man so lange stehen läßt, bis die Masse keine Diazobenzol mehr giebt.

Beim Ausäthern der Reaktionsflüssigkeit, wobei wenig Nebenprodukte entstehen, säuert man dieselbe vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an. Das Kopäolinpapier eben violett wird, und äthert wiederum einige Male. Dann geht die Diazobenzolsäure in den Äther, und kann ihm durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak entzogen werden. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man dann dieses vierte Nitranilin entweder als Bleisalz oder Barytwasser als Bariumsalz. Auch kann man die ammoniakalische Lösung wieder ansäuern, und wieder ausäthern, worauf der Äther beim Verdampfen das Nitranilin in Krystallen zurückläßt. Die Säure verpufft auf dem Wasserbade bei 70°. Daher ist es notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdampfen zu lassen (siehe Seite 11).

Purpurogallin entsteht aus dem Pyrogallol durch Kondensation in der Oxydation



Oxydationsmittel können Silberlösung, angesäuerte Kaliumpermanganat- oder Chromsäurelösung sowie salpetrige Säure dienen. Die besten Ausbeuten erhält man aber nach HOOKER,<sup>1</sup> wenn man 87 g Kaliumferricyanid in 100 ccm kalten Wassers auflöst, die Lösung filtriert, und sie auf einmal mit Pyrogallol hinzufügt, welches ebenfalls in 330 ccm kalten Wassers gelöst ist. Fast sofort entwickelt sich Gas, die Lösung verliert ihre tiefviolette Farbe und Purpurogallin scheidet sich aus. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Oxydation beendet und das Purpurogallin wird abfiltriert und gewaschen. Auf diese Weise können 13,5 bis 14% vom angewandten Gewicht Pyrogallols gewonnen werden. Beim Stehen scheidet die Lösung noch eine geringere Menge von Purpurogallin aus; indessen ist diese sehr gering und unrein als die zuerst erhaltene. Durch Vermehrung der Menge des Kaliumferricyanids läßt sich die Ausbeute etwas verbessern, indessen ist das Purpurogallin dann nicht so rein.

Eigentlich arbeitet man auch mit einem grossen Überschuss des Oxydationsmittels. So löste NOYES<sup>2</sup> 50 g Kaliumferricyanid und 23 g Ätzkali in 100 ccm heissem Wasser, gab 2 g Nitrotoluol zu und kochte 2—3 Stunden im Rückflußkühler. Es bildeten sich Ortho- und Paranitrobenzoesäure. Toluol wird von dem Mittel nur äusserst schwer oxydiert. Wir sehen also wieder die Wirkung der Nachbargruppe. Bemerkenswert erscheint, dass mit der gleichen Menge 25 mal mehr Paranitrotoluol als Toluol oxydiert wurde.

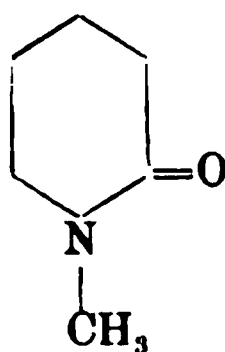
Wir sehen weiter, wie unberechenbar die Oxydationsmittel in ihren Wirkungen sind. Das Mittel, welche das Chinondioxim nur zum Dinitrosobenzol oxydiert, überspringt beim Nitrotoluol die ersten Stufen, und führt es gleich in Nitrobenzoesäure über.

— — — 20. 3259. — <sup>1</sup> B. 16. 53. — <sup>2</sup> B. 16. 2296.



Da Toluol weit schwerer oxydiert wird, als Nitrotoluol, wäre es vielleicht denkbar, daß bei ihm, wenn Verdünnung u. s. w. passend gemacht werden, die Oxydation nur bis zum Benzaldehyd ginge. Wenn das auch Toluol kein großes Interesse böte, könnte es doch in sonstigen Fällen anders liegen. Ein alkalisches Mittel zum Überführen der Methylgruppe in die Aldehydgruppe würde wohl von großem Werte sein. Es würde doch z. B. die direkte Überführung von Nitrobenzoesäure in Aldehydbenzoesäure ermöglichen, um einen möglichst einfachen Fall anzuführen.

Ferricyankalium oxydiert auch Jodalkylate<sup>1</sup> von Basen. Die Jodalkylate des Pyridins, Chinolins und ähnlicher Basen verhalten sich nach D. gegen alkalische Ferricyankaliumlösung gleichmäßig, so giebt unter bestimmten Umständen Pyridinjodmethylat n-Methyl- $\alpha$ -Pyridon, Nitroisochinolinjodmethylat n-Methylnitroisochinolon. Um zum n-Methyl- $\alpha$ -Pyridon



zu kommen, trägt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Pyridinjodmethylat in eine die genau zur Oxydation notwendige Menge Ferricyankalium enthaltende Natronlauge ein, setzt, nachdem sich die Flüssigkeit zu dunkelbraun gefärbt hat, festes Ätznatron zu, bis die beginnende Abscheidung von schwarzbraunen harzigen Massen nicht mehr zunimmt. Man schüttelt das Ganze öfters mit Äther oder Benzol aus. Die mit Petroleum getrocknete ätherische Lösung hinterläßt einen Rückstand, dessen fraktionierte Destillation zu dem bei 250° siedenden n-Methyl- $\alpha$ -Pyridon führt.

### Kaliumhydroxyd.

Das Kaliumhydroxyd kann als Oxydationsmittel nur im geschmolzenen Zustande, also bei hohen Temperaturen in Betracht kommen. Wir behandeln deshalb näheres darüber bereits im Abschnitt Alkalischschmelzen.

Hier sei noch hinzugefügt, daß nach BAMBERGER<sup>2</sup> schmelzend das einzig brauchbare Oxydationsmittel ist, um die, wie es scheint, auf diesem Wege allgemein stattfindende Bildung von Isodiazosalzen aus Nitrosaminen, die unter gleichzeitiger Abspaltung der Methylgruppe erfolgt, zu vermeiden.

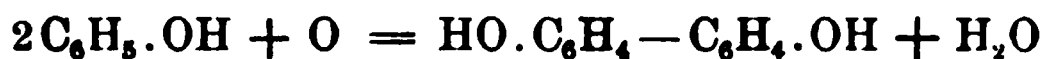
Zur Oxydation von Methylphenylnitrosamin  $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$  zu Benzaldehyd  $C_6H_5.N=N.OH$  wird ein erbsengroßes Stückchen Kali im Reagenzglas geschmolzen und mit 4—5 Tropfen des Nitrosamins versetzt. Nach Erhitzen erstarrt das auf dem flüssigen Kali schwimmende Öl zu einer artigen Masse, welche man unter beständigem Schütteln noch etwa 30 Sekunden in der Flamme läßt. Die Oxydation giebt sich durch

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 47. 29. — <sup>2</sup> B. 27. 1179.

ffentwicklung zu erkennen. Die Produkte von sechs derartigen Ver-  
erden vereinigt, in Wasser gelöst und so lange mit Äther ausge-  
bis derselbe keine Spur Anilin mehr aufnimmt (Ausbleiben der  
reaktion). Die wässrige Flüssigkeit enthält nun reichliche Mengen  
iazobenzolkalium, welches bei geeigneter Konzentration durch Zusatz  
genkali ausgesalzen werden kann.

ter gehört schmelzendes Kaliumhydroxyd zu den Mitteln, bei denen  
Oxydation Kondensationen verbunden werden können.

a kann nämlich mit seiner Hilfe Phenol und ähnliche Verbindungen  
n Kohlenstoffring zu solchen mit 2 Ringen oxydieren, so aus  $C_6H_5OH$   
 $C_{12}H_{10}O_2$  Diphenol erzeugen. So soll man nach BARTH und SCHREDER<sup>1</sup>  
mit überschüssigem Kali schmelzen, bis die Masse die Konsistenz eines  
Sirups angenommen hat, worauf man sie in Wasser löst, und nach  
säuern mit Äther ausschüttelt. Die Reindarstellung des Diphenols



a Rückstände desselben ist sehr kompliziert.

### Kaliumjodat.

aliumjodat hat in mit Schwefelsäure versetzter Lösung als Oxydations-  
Verwendung gefunden.

BARNEKE<sup>2</sup> löste 10 g Wrightin  $C_{24}H_{40}N_2$  in 100 g 5 prozentiger Schwefel-  
versetzte mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodat in 150 ccm Wasser  
als 24 Stunden an einem dunklen Orte stehen. Das inzwischen aus-  
edene Jod wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die nunmehr farb-  
lüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Darauf begann die Aus-  
ung von Oxywrightin  $C_{24}H_{42}N_2O_2$  in Krystallen, deren Gewicht unge-  
dem des in Arbeit genommenen Alkaloids entsprach. Mit anderen  
tionsmitteln wurde vergeblich versucht, dies Produkt zu erhalten.

Der Schluß dieser Mitteilung läßt vielleicht die Verwendung des Kalium-  
angebrachter erscheinen, als allgemein angenommen wird, da man bei  
en Autoren kaum auf seine Benutzung stößt. Hierzu sei weiter be-  
i, daß jetzt Kaliumbijodat<sup>3</sup>  $KJO_3.HJO_3$  ebenfalls im chemisch reinen  
nde im Handel ist. Schon seine nicht erst mit einer Säure versetzte  
ag mag sich in manchen Fällen als Oxydationsmittel brauchbar erweisen.

### Kaliummanganat.

Das Kaliummanganat  $K_2MnO_4$  hat bis vor fünf Jahren eine sehr ge-  
e Rolle als Oxydationsmittel gespielt. Das wird sich aber von jetzt  
wohl allmählich ändern, und wird es häufig mit in Betracht gezogen  
len, nachdem es für ein Objekt, das zu denen gehört, über deren beste  
dationsmethode mit am allermeisten gearbeitet worden ist, sich in neuester  
als vorzüglich brauchbar erwiesen hat. Mangansaures Kalium ist das  
aitbeste“ Mittel zur Gewinnung von Phtalsäure aus Naphtalin. Kaum

<sup>1</sup> B. 11. 1332. — <sup>2</sup> Ar. 1888. 281. — <sup>3</sup> B. 28. R. 349.

als das beste erkannt, ist es nämlich schon wieder durch die Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber überholt worden (siehe dort). Daher wird es wohl hinsichtlich der Oxydation des Naphtalins eine grössere Rolle zur Gewinnung von Phtalonsäure aus Naphtalin (siehe weiterhin) als von Phtalsäure spielen, da das zweiterwähnte Oxydationsverfahren des Naphtalins keine Phtalonsäure liefert.

Naphtalin hat allen älteren Experimentatoren für so schwer oxydierbar gegolten, daß es lange Zeit üblich gewesen ist, erst das Naphtalin in Chlor in Naphtalintetrachlorid  $C_{10}H_8Cl_4$  überzuführen, und nach MARCOVSKY'S Vorschlage aus dem Jahre 1842 dieses leichter angreifbare Derivat mit Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure überzuführen. Auch die Technik der Darstellung bedient sich noch in den achtziger Jahren dieses Verfahrens der Phtalsäuredarstellung. Erst im Jahre 1891 teilte LÜDDENS<sup>2</sup> mit, daß sie nunmehr namentlich durch Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäure mit dem Chromsäuregemisch aus Natriumpyrochromat und Schwefelsäure im großen Maßstab hergestellt werde. So ist nach ca. fünfzigjähriger Arbeit die Aufgabe, Naphtalin direkt billig zur Phtalsäure (bekanntlich eine Abkürzung des Wortes Naphtalonsäure) zu oxydieren, erstmalig gelöst worden.

TSCHERNIAK hatte bereits ausführliches darüber mitgeteilt, wie Phtalonsäure nebst Phtalsäure aus Naphtalin mittelst Kaliumpermanganat (siehe näheres bei diesem) erhält, als er<sup>4</sup> fand, daß man das Permanganat bei der Darstellung dieses Säuregemisches aus dem Naphtalin mit gutem Vorteil durch Manganat ersetzen kann, sobald man nur in genügend dünner Lösung arbeitet.

Als Manganat wird das Produkt benutzt, welches die Fabriken auf Permanganat weiter verarbeiten. Die Oxydation mit ihm erfordert fünf Siebentel der Zeit wie mit Permanganat, und die Ausbeute an Phtalonsäure ist auf dieselbe Menge aktiven Sauerstoffs berechnet, über ein Drittel größer als beim Gebrauch von Permanganat.

Für kleine Vorversuche im Laboratorium wird man sich die Manganatlösung am bequemsten durch Zugabe von etwas Alkohol zu einer alkalischen Lösung von Permanganat herstellen.

Wendet man eine ungenügende Menge Wasser an, so geht die Oxydation sehr langsam und schwierig von statten, und die erhaltene Säuremischung ist eine geringe. Ganz anders gestaltet sich aber der Vorgang, wenn die Ingredienzien bei einer reichlichen Menge Wasser zur Wechselwirkung gebracht werden. Die Reaktion ist alsdann in wenigen Stunden beendet und liefert das Phtalonsäure- und Phtalonsäuregemisch in fast theoretischer Menge, und um so viel Phtalonsäure je mehr Wasser man angewendet hat.

Zur Darstellung von 10 kg des Säuregemisches, in welchem die Phtalonsäure ganz bedeutend vorwaltet, werden beispielsweise 10 kg Naphtalin in 1000 Litern Wasser mit einer Menge Kaliummanganat, welche 90 kg Kalium enthält, am Rückflusskühler oder unter Druck bis zur Entfärbung der Lösung. Alsdann wird das überschüssige Naphtalin (ca. 2,5 kg) mit Wasserdampf abgedampft, die rückständige Lösung vom Braunstein abfiltriert, und wie bei Permanganat angegeben ist, weiterverarbeitet.

<sup>1</sup> Ann. 42. 215. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1891. 585. — <sup>3</sup> D. R.-P. 86914.

<sup>4</sup> D. R.-P. 79693.

er hatte bereits BAEYER das Manganat zur Oxydation solcher Körper  
4, welche durch Kaliumpermanganat sogleich zu weit oxydiert werden,  
unter den gleichen Bedingungen wie dieses angewendet, weit schwächer  
lbe wirkt.

unbemerkt muß im Jahre 1890 die Mitteilung von FAHLBERG und übergegangen sein, wonach die Darstellung der o-Sulfaminbenzoesäure so erfolgt, daß man o-Toluolsulfamid mit alkalischer Manganat oxydiert, obgleich sie angaben, daß die Ausbeute fast die theoretische beträgt. Sie wenden nach ihnen zweckmäßig einen Überschuss von Manganatlösung an. Die Oxydation vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen

Aus der dunkelgrünen Lösung scheiden sich reichliche Mengen von  $\text{MnO}_2$  ab. Nach Beendigung der Oxydation, welche sich daran erkennen lässt beim Ansäuern eines Teiles der Lösung und Extraktion desselben mit Äther, dass der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand vollständig in Sodalösung, also frei von Amid ist, reduziert man den Rückstand an Manganat mit Alkohol. Die stark alkalische Flüssigkeit wird mit Essigsäurezusatz nahezu neutralisiert, vom Braunstein abfiltriert, stark eingeengt, angesäuert und mit Äther extrahiert.

## Kaliumperchlorat.

r werden weiterhin sehen, daß durch Einwirkung von Schwefelsäure-  
1 auf Anthrachinon und seine Abkömmlinge bei niedrigerer Temperatur  
[hydroxylgruppen in das betreffende Molekül eingeführt werden können.  
erden wir finden, daß man zum gleichen Resultate kommt, wenn man  
achender Schwefelsäure anhydridfreie Säure, also gewöhnliche Schwefel-  
ler Schwefelsäuremonohydrat anwendet, wobei jedoch eine wesentlich  
Temperatur und die schützende Wirkung der Borsäure nötig sind.

ährend somit in diesen Fällen die Schwefelsäure selbst das oxydierende st, gelingt es auch durch Einwirkung von anderen Oxydationsmitteln Schwefelsäure gelöste Anthrachinonderivate in diese direkt Hydroxyl einzuführen. Als solche Oxydationsmittel dienen Braunstein, wie en, auch Arsensäure läßt sich verwenden, dann ist aber meist wieder Temperatur erforderlich.

uch mittels des elektrischen Stromes,<sup>2</sup> das sei nebenbei bemerkt, kann  
 felsäurelösung das Anthrachinon bis zum Hexaoxyanthrachinon oxydiert  
 was wohl darauf beruht, daß durch Einwirkung des Stromes auf die  
 lsäure aktiver Sauerstoff gebildet wird, der dann ähnlich wie die er-  
 Oxydationsmittel wirkt.)

Ein weiteres, allgemeiner als Braunstein oder Arsensäure anwendbares Oxydationsmittel dieser Kategorie ist dann in der Überchlorsäure<sup>3</sup> gefunden worden. Man trägt z. B. in eine Lösung von 10 kg Anthrachryson in 200 kg Überchlorsäure von 66°B bei 100—150° 5 kg Kaliumperchlorat ein, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Die Einwirkung ist beendet, wenn das Anthrachryson verschwunden ist. Durch Aufarbeiten der Schmelze erhält man 6,5 kg 6-Oxyanthrachinon.

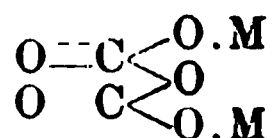
21. 243. — ' *D. R.-P.* 74353. — ' *D. R.-P.* 86969.

Oder man trägt in eine Lösung von 10 kg Alizarin in 200 kg Öl von 20prozentigem Anhydridgehalt nach und nach unter Umrühren feingepulvertes Kaliumperchlorat ein, indem man Sorge trägt, daß die Temperatur nicht über  $30^{\circ}$  steigt. Hierauf rührt man noch einige Stunden durch, bis die Reaktion vollendet ist. Sodann gießt man in 2000 Liter Wasser, dem 10 kg Natriumbisulfit, um entstandene Chinongruppen zu Hydrochinongruppen zu reduzieren, zugesetzt sind, kocht auf und filtriert. Rückstand besteht auch hier aus Hexaoxyanthrachinon.

Das Kaliumperchlorat  $\text{KClO}_4$  wird neuerdings massenhaft, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chilisalpeters, aus dem Natriumperchlorat hergestellt und verdiente wohl auch sonst zu Oxydationszwecken herangezogen zu werden. Die Bindung des Sauerstoffs in ihm ist von der im Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$  jedenfalls sehr verschieden; entwickelt es doch im Gegensatz letzteren und ganz gegen Erwarten beim Erhitzen mit Salzsäure kein Chlor. Vermag es also den Wasserstoff im Chlorwasserstoff nicht zu oxydieren, werden auch seine Wirkungen auf organische Substanzen von denen des Kaliumchlorats stark abweichen.

### Kaliumperkarbonat.

Die Salze der Überkohlensäure, welche die allgemeine Formel



besitzen, werden erhalten, wenn man Lösungen der Alkalikarbonate be- oder überkohlensauern Ammoniums, welche bei  $-10^{\circ}$  bis  $-16^{\circ}$  mit den betreffenden Salzen<sup>1</sup> gesättigt sind, elektrolytisiert. Sie entstehen in der Nähe der Kathode als Salze mit stark oxydierenden Eigenschaften, während an den Anoden Alkalioxydhydrate bzw. Ammoniak erzeugt werden. Beim Elektrolyse von Pottaschelösung kommt man so zu einem bläulich gefärbten Ammoniumsalz, dem überkohlensauren Kalium  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ , welches selbst Wasser über wenig beständig ist, und deshalb rasch abfiltriert werden muß. Die oxydierende Wirkung dieser Salze auf organische Substanzen ist bisher noch wenig untersucht. Sie verdienen aber gewiß Beachtung. Ihre Unbeständigkeit ist schon bei sehr niedriger Temperatur wieder zerfallen läßt, also bei niedriger Temperatur freiwerdenden Sauerstoff zur Verfügung stellt, man vielleicht für sehr empfindliche Oxydationen, bei denen gerade das Ammonium bei niedriger Temperatur von größtem Nutzen sein mag, verwendbar.

### Kaliumpermanganat.

Im Kaliumpermanganat haben wir wohl das brauchbarste alle Oxydationsmittel für organische Stoffe vor uns, denn es giebt kein zweites, mit dem man so verschiedenartige Erfolge erzielen kann. Hauptgrund hierfür ist, daß man mit ihm in neutraler und dauernd neutral bleibender, in alkalischer

<sup>1</sup> D. R.-P. 91612.

Bikarbonat saurer, sowie in durch stärkere Säuren angesäuerter beiten kann. Dazu kommt weiter, daß, wie namentlich neuerdings wurde, seine Verwendung auch in fester Form für bestimmte Oxy-cke besonders angebracht ist. Selbstverständlich ist seine Wirkung an verschiedenen Bedingungen eine sehr verschiedene. In mineral-ung verbrennt es viele Stoffe direkt zu Kohlensäure und Wasser. und COTTAU,<sup>1</sup> daß die Einwirkung des Mittels auf eine wässerige n Chloralhydrat schon in der Kälte geradezu zerstörend und zwar in en verläuft; in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen und entwickeln sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während npermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird, tztere alsdann in der zweiten Phase aus dem Chloral Chloroform gleichzeitig treten neue Mengen Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein res Chlor.

außerdem die Benutzung des Permanganats zu einer so angenehmen der eintretende Farbumschlag, falls es in der Lösung völlig zur Oxy-braucht ist, sowie die Bequemlichkeit, mit der jeder Überschufs von ihm erden, ja mit der der sich bei seiner Anwendung in neutraler oder : Lösung ausscheidende Braunstein hernach momentan in Lösung werden kann. Dieses erreicht man nach beendeter Oxydation durch ner Lösung von Natriumbisulfit und Ansäuern mit Schwefelsäure, augenblicklich aller Braunstein als Mangansulfat in Lösung geht.

mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösung kann man daher z. B. ube von Bisulfit und Schwefelsäure, worauf sie wasserhell zu sein ie daß eine Filtration nötig wäre, sogleich das Oxydationsprodukt ester u. s. w. ausschütteln. Will man aber nach Oxydation in oder neutraler Lösung jede Säurezugabe bei Zerstörung des Über-vermeiden, weil diese Zugabe, solange noch Permanganat vorhanden ich auf das bereits entstandene Oxydationsprodukt wirken könnte, nan Methylalkohol oder Ameisensaures Natrium zu, worauf infolge ilichen Oxydation dieser Zusätze nach mehrstündigem Stehen eben-ge Entfärbung eingetreten ist, und aller Braunstein als Schlamm liegt. Diesen kann man nunmehr abfiltrieren, oder wenn das jetzt ist, ebenfalls durch Zugabe von Natriumbisulfitlösung und Schwefel-Lösung bringen, um auch hier die Filtration zu ersparen.

ationen mit Permanganat pflegen also, was eine weitere Annehm-t, zu farblosen Lösungen zu führen, so daß auch das Oxydations-us ihnen sogleich farblos erhalten wird, somit die nach der Be-mit anderen Oxydationsmitteln so oft zur Reinigung des Produktes handlung mit Tierkohle fortfällt.

ist benutzt man kaltgesättigte Lösungen von Permanganat, welche von ihm enthalten.

die zahlreichen Verfahren, nach denen man mit ihm arbeiten kann, ch zu gestalten, wollen wir, nachdem wir Beispiele für seine Wirk-nter verschiedenen Bedingungen kennen gelernt haben, sie einteilen welche sich in neutraler, alkalischer, bikarbonat- und eigentlicher ung, sowie bei seiner Anwendung in fester Form vollziehen.



Für die abweichende Wirkung des Permanganats je nach den Bedingungen seiner Anwendung seien folgende Beobachtungen des Verfassers<sup>1</sup> angeführt.

Nachdem die oft unternommene Oxydation der Cholalsäure mit Kaliumpermanganat ca. 40 Jahre nur zu harzigen Produkten geführt hatte, konnte jetzt auf diesem Wege auch wohlkrySTALLisierte, zum Teil noch nicht bekannte Abkömmlinge von ihr erhalten, wenn man die geeigneten Bedingungen einstellt. Die Ausbeuten sind so zufriedenstellende, daß von ihnen aus der weitere Abbau der Cholalsäure möglich sein wird. Das Oxydationsmittel liefert bisher Dehydrocholsäure, Biliansäure, Isobiliansäure und Ciliansäure.

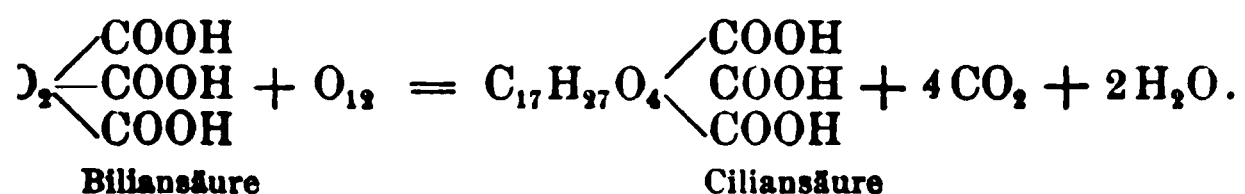
Um zur Dehydrocholsäure zu kommen, löst man 2 g alkoholfreie Cholsäure in wässrigem Natriumkarbonat, giebt eine Lösung von 6 g Permanganat zu, leitet Kohlensäure ein und entfärbt nach 5 Stunden durch Zugabe von Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure. Man erhält so Dehydrocholsäure in einer Ausbeute von 30%. Dehydrocholsäure erhält man ebenfalls, wenn man in ganz neutraler Lösung arbeitet, also etwa 2 g Cholsäure in 100 ccm Natriumkarbonat löst, zur Lösung 6 g Permanganat und 6 g Magnesiumacetat in je 300 ccm Wasser gelöst, setzt, und 2 Tage stehen läßt. Hier beträgt die Ausbeute nur 23%. Da man nun nach HAMMARSTENS<sup>2</sup> Oxydationsmethode der Cholalsäure mit Chromsäure in Eisessig bis zu einer Ausbeute von 80% an Dehydrocholsäure kommt, hat die Permanganatmethode für die Gewinnung dieser Säure nur noch theoretisches Interesse.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Biliansäure. Diese Säure ist schon von MYLIUS<sup>3</sup> und auch von LATSCHINOFF<sup>4</sup> erhalten worden. Ihre Darstellung nach dem Verfahren der genannten Autoren ist höchst bequem, und die Ausbeute ist eine so unbedeutende, daß sie als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen kaum in Betracht kommen konnte. Folgender Art, die sogleich große Quantitäten Cholalsäure in Angriff zu nehmen gestattet, und im Gegensatz zu den schwierigen älteren Verfahren als mühelos zu bezeichnen ist, kann man aber beliebige Mengen von ihr herstellen. Man löst 100 g vom Krystallalkohol befreite Cholalsäure in 100 ccm Natriumkarbonat und gießt diese Lösung in 15 Liter einer 2prozentigen Lösung von Kaliumpermanganat. Andere Konzentrationsverhältnisse geben weit schlechtere Ausbeuten. Nach 2 Tagen entfärbt man durch Zugabe von Natriumbisulfit und Schwefelsäure. Nach weiteren 24 Stunden filtriert man den weißen Niederschlag ab, und erhält so 53% rohe Biliansäure. Die Mutterlaugen kann man, wenn man nicht sehr viel Schwefelsäure genommen hat, eindampfen. Sie bleiben wasserhell, enthalten aber nur noch sehr wenig Biliansäure neben viel saurem Harz. Die rohe Biliansäure ist, wie MYLIUS gefunden hat, ein Gemisch von Biliansäure und Isobiliansäure, niemals zum Krystallisieren zu bringen ist. Die Trennung derselben bisher über ein saures Kaliumsalz oder vermittelt ihrer Ester, Methoden die schlechte Ausbeuten geben. Dagegen läßt sich diese, infolge ihrer Herstellung schon ziemlich reine Rohsäure leicht folgender Art zerlegen. Man trägt das Material in siedendes Barytwasser ein, von dem man auf 50 g Säure 800 ccm kaltgesättigte Lösung verwendet. Biliansaures Barium ist in heißem und kaltem Wasser leicht löslich, isobiliansaures Barium dagegen in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Man filtriert deshalb siedend an der Filter

<sup>1</sup> B. 32. 683. — <sup>2</sup> B. 14. 75. — <sup>3</sup> B. 20. 1982. — <sup>4</sup> B. 19. 479.



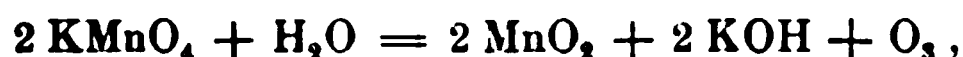
at säuert man mit Salzsäure an. Ausbeute an Biliansäure  
säure, also etwa 44% der in Arbeit genommenen Cholalsäure.  
mung der Isobiliansäure trägt man das isobiliansaure Barium  
Lösung von Natriumkarbonat ein und dampft auf dem Wasser-  
ne. Extrahieren mit heißem Wasser liefert eine Lösung von  
Natrium, aus der Salzsäurezusatz die Isobiliansäure ausfällt.  
an ihr beträgt 2% der in Arbeit genommenen Cholalsäure.  
n Biliansäure längere Zeit mit Natronlauge im Reagensglas, so  
zunehmender Konzentration die Flüssigkeit gelb, sie ist also  
r nicht ganz beständig. Sie wurde deshalb nunmehr in Gegen-  
er Natronlauge mit Permanganat behandelt. Nur beim Ein-  
genden Bedingungen geht sie auf diesem Wege in guter Aus-  
neue, Ciliansäure genannte, Verbindung über. Man löst 5 g  
40 ccm Natronlauge von 12% Gehalt, giebt 10 g Permanganat  
asser gelöst hinzu und kocht im Rundkolben so stark als  
n das Kochen in einer offenen Porzellanschale giebt weit  
beuten.



ns 20 Minuten ist völlige Entfärbung eingetreten. Man kann solcher Portionen nebeneinander kochen und hernach zusammen setzen. Die entstandene neue Säure hat die Eigenschaft, völlig fallen, so daß sie nicht filtrierbar ist. Die Flüssigkeit sieht als ob Stärkemehl in ihr gequollen wäre. Sie wurde deshalb ausgeschüttelt. Im Wasser ist die Säure verhältnismäßig löslich, unlöslich in einer nicht einmal sehr konzentrierten Lösung freiem Natrium. Nachdem dieses erkannt war, konnte das Ausfällen werden. Die Säure hat den Namen Ciliansäure erhalten. Bei der Behandlung verfährt man nunmehr am besten so, daß man die mit Peroxyd erfüllte Flüssigkeit erkalten läßt, und ihr sodann genügend und genügend 20prozentige Schwefelsäure bis zur Entfärbung zuzufügt. Aus der jetzt an Natriumsulfat sehr reichen Lösung laufe von 24 Stunden die Ciliansäure in spitzen Platten ab. Man sei bemerkt, daß die vielen, noch sehr nahe liegenden Meinungen man Permanganat auf Cholalsäure zur Einwirkung bringen einige Produkte geben. Arbeiten in der Wärme führten nicht zu krystallisierten Produkten.

**a) in anfänglich neutraler Lösung.**

Der Lösung zerfällt das Permanganat als Oxydationsmittel in  
: Gleichung



ganssuperoxyd als Hydrat ausfällt.  
 1en Zerfall wird also Ätzkali frei. Folglich wird auch, wenn

man von neutralen Lösungen ausgeht, die Flüssigkeit infolge der Anwesenheit des Oxydationsmittels an sich alkalisch.

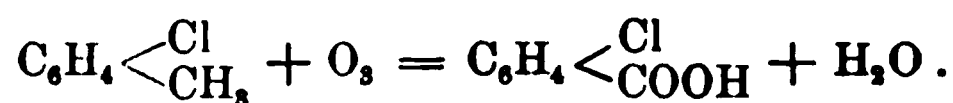
Dafs dieses Alkali die Wirkung sehr beeinflussen kann, wissen wir aus den Mitteilungen auf den vorangehenden Seiten. Soll seine Wirksamkeit geschlossen werden, so fügt man deshalb zur Lösung von vornherein Magnesiumsulfat. Infolge der Anwesenheit von diesem tritt dann die Flüssigkeit an Stelle von freiem Alkali freie Magnesia auf, die bekanntlich im Wasser so gut wie unlöslich ist, ihm also eine eigentliche alkalische Reaktion nicht mehr erteilt.

Betrachten wir nun zuerst Oxydationen in nur anfänglich in Lösung.

Wie sich diese öfters schon in der Kälte vollziehen, zeigt uns folgendes hinsichtlich der Aufarbeitung der erhaltenen Lösung sich ziemlich ungewöhnlich gestaltende Oxydation.

SKRAUP<sup>1</sup> oxydierte Cinchonin so zu Cinchotin, dafs er 200 g Cinchonin mit 90 g Schwefelsäure, also als schwefelsaures Salz, in Wasser löste und 2 Liter verdünnte und je 100 ccm der Lösung mit 285 ccm einer 5%igen Chamäleonlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren wusch, wobei das die Cinchoninlösung fassende Becherglas in kaltem Wasser stand und der Zusatz des Oxydationsmittels so reguliert war, dafs keine Erwärmung eintrat. Sodann wurde vom Mangansuperoxydhydrat abfiltriert, mit Wasser wusch und die Lösung stark alkalisch gemacht und ein jetzt aus Cinchotin mit noch Mangansuperoxydhydrat bestehender Niederschlag erhalten. Nach nochmaliger Filtration wurde mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und auf dem Wasserbade auf 1,5 Liter konzentriert. Die dicke, dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde mit 1,5 Liter Alkohol versetzt, wobei viel Kaliumsulfat ausfiel, das, nachdem das Magma längere Zeit gestanden hatte, abfiltriert wurde. Hierauf wurde die Lösung erst destilliert, dann durch Eindampfen wiederum konzentriert, worauf Cinchotin auskrystallisierte, von dem die weiter eingeeengten Mutterlaugen noch eine zweite und dritte Krystallisation lieferten. Im ganzen wurden 98 g Cinchotin erhalten.

ULLMANN<sup>2</sup> digerierte 60 g p-Chlortoluol mit 150 g Permanganat in 3 Liter Wasser 12—15 Stunden auf dem Wasserbade und kam so zur Parachlorbenzoesäure



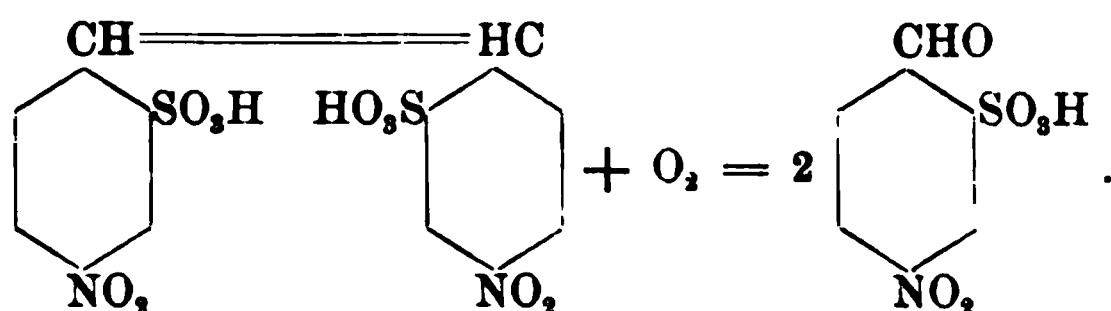
Diese Reaktion bleibt also nicht beim Aldehyd als Zwischenstufe stehen.

Höchst merkwürdig ist nun ein Fall, wo Permanganat auf sozusagen direktem Wege die Überführung einer Methylgruppe in die Aldehydgruppe

ermöglicht, und so von der p-Nitrotoluolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{SO}_3\text{H} & (2) \\ \text{NO}_2 & (4) \end{matrix}$  zur p-Nitrobenzaldehydsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CHO} & (1) \\ \text{SO}_3\text{H} & (2) \\ \text{NO}_2 & (4) \end{matrix}$  zu kommen ermöglicht. Beim

<sup>1</sup> Ann. 197. 377. — <sup>2</sup> Ann. Ch. 16. 533.

werden wir ausführliches darüber hören, wie dieses Oxydationsmittel (toluolsulfosäure in 1 Mol. Dinitrodistilbendisulfosäure überführt (b dort). Diese Dinitrodistilbendisulfosäure wird nun durch Permanganat 2 Mol. p-Nitrobenzaldehydsulfosäure oxydiert



verfährt man nach GREEN und WAHL<sup>1</sup> so, daß man 20 g dinitrodistylenes Natrium in 500 ccm kaltem Wasser löst und in diese auf 0° abgekühlte Lösung langsam eine Lösung von 8,75 g Kaliumpermanganat in 175 ccm kaltem Wasser einfließen läßt. Nach vollendeter Oxydation wird angewärmt, um die Abscheidung des gebildeten Braunsteins zu bewirken, letzterer abfiltriert und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat so lange eingedampft, bis beim Abkühlen die Sulfosäure des Aldehyds auskrystallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Auf diese Weise mag so manches Stilbenderivat in einen Aldehyd übergeführt werden.

Kaliumpermanganat soll nach älteren Angaben<sup>2</sup> Naphtalin in viel Kohlenstoffsaure Phtalsäure überführen. Wie aber TSCHERNIAC<sup>3</sup> konstatiert hat, hauptsächlich o-Karboxyphenylglyoxylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , abgekürzten Namen Phtalonsäure gegeben hat, wovon wir schon bei der Oxydation mit Manganat erfuhren.

Zur Darstellung von 10 kg Phtalonsäure werden 12 kg Naphtalin mit Kaliumpermanganat und 750 Liter Wasser am Rückflußkühler oder Rückflußkühler bis zur Entfärbung erhitzt. Alsdann wird das überschüssige Kaliumpermanganat etwa 3,5 kg, mit Wasserdämpfen überdestilliert, die rückständige Kaliumpermanganathyperoxyd abfiltriert und eingeeignet, oder auch, nachdem es mit Wasser verdünnt hat, zur Trockne gedampft. Die Phtalonsäure wird von der gebildeten Phtalsäure (etwa 1,4 kg Phtalsäure auf 10 kg Phtalonsäure) durch Behandeln mit Wasser und organischen Salzen getrennt und durch Umkrystallisieren völlig gereinigt.

GREEN und TRÜMPY<sup>4</sup> empfehlen nach diesem Verfahren im Laboratoriumsmaßstab in der folgenden Art zu arbeiten.

Naphtalin, 625 g Kaliumpermanganat und 6<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Liter Wasser werden in einer großen Blechflasche mit aufsteigendem Kühler während des Siedens zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung entfärbt ist, kann man den Kühler umdrehen und durch Konzentrieren einen Teil des Naphtalins mit den Wasserdämpfen abdestillieren.

Bei Darstellungen im kleinen ist es aber ebenso zweckmäßig, die Mischung so weit abkühlen zu lassen, bis das Naphtalin fest geworden ist. Die Mischung wird dann konzentriert, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zusetzt, als der Bildung von neutralem Kaliumsulfat entspricht, also für

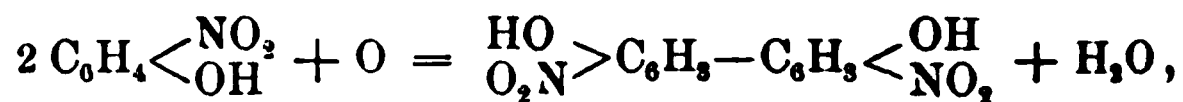
<sup>1</sup> B. 3097. — <sup>2</sup> Ann. 144. 71. — <sup>3</sup> D. R.-P. 79693. — <sup>4</sup> B. 31. 370.

obige Mengen eine Säure, welche 220—240 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält. Nach vollständig bis zur Trockne eingedampft hat, zieht man mit Äther in durch Lösen in sehr wenig Wasser trennt man die sehr leicht lösliche Phtalonsäure von der Phtalsäure. Es wurden so 80—95 g bei  $110^\circ$  gute Phtalonsäure und 8—10 g Phtalsäure erhalten, was der Ausbeute an die TSCHERNIAC in seinem Patent angiebt.

Wie es für den guten Erfolg einer Oxydation nicht nötig ist, daß der zu oxydierende Körper im Wasser gelöst ist, wenn er in ihm nur suspendiert ist, ersehen wir aus folgendem Verfahren, das für den Abbau zierterer Verbindungen von allgemeinem Interesse ist.

Will man nämlich den Abbau einer organischen Verbindung durch Oxydation bewirken, ohne daß sich vor dem Eintreten oder während des Prozesses intramolekulare Umlagerungen vollziehen, so verwendet man die von TIEMANN und SEMMLER<sup>1</sup> zweckmäßig Chamäleonlösung. Auf einen guten Abbau, z. B. des äußerst leicht veränderlichen Pinens, eines Terpens mit der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , darf nur dann mit einiger Sicherheit gerechnet werden, wenn die erste Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung erfolgt, da dieser Kohlenwasserstoff bei Anwesenheit von Wasser durch saure Agentien alsbald weitgehend verändert wird, gegen alkalische Agentien aber verhältnismäßig beständig ist. So bildet sich eine nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  zusammengesetzte gesättigte Ketonsäure als Hauptprodukt, zu 50—60% des Gewichtes des angewandten Pinens, wenn man 300 g von ihm mit Wasser emulsioniert und in die Emulsion, welche sich in einem mit Rührwerk versehenen Behälter befindet, unter stetem Umrühren und Kühlung nach und nach 700 g in 6 Liter Wasser gelöstes Kaliumpermanganat tropfen läßt. Die vom Mangansuperoxydhydrat getrennte Flüssigkeit auf 2 Liter eingedampft, unter starker Kühlung mit Kohlensäure gesättigt und alsdann, behufs Entfernung unveränderten Pinens und der bei der Oxydation entstandenen neutralen oder schwach sauren Körper entweder mit Äther ausgeäthert oder mit Wasserdampf destilliert, wobei Pinen und die Oxydationsprodukte in den Äther, bzw. das Destillat übergehen. Der auf die andere Weise behandelte Lösung wird die gebildete Pinonsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther entzogen.

GOLDSTEIN kam vom o-Nitrophenol zum Dinitrodiphenol

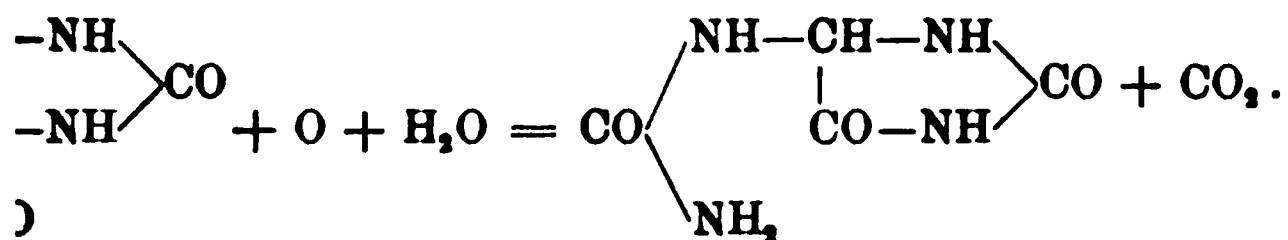


indem er zum Nitrophenol so lange eine Lösung von Kaliumpermanganat setzte, bis die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braune überging. Nach dem Übertreiben des unverändert gebliebenen Nitrophenols mit Wasserdampf löste er sodann das zurückgebliebene Dinitrodiphenol mittels Natronlauge und fällte es aus dem Filtrat vom Braunstein mittels Salzsäure.

Eine bei Oxydationen mit Permanganat häufiger zu beobachtende Erscheinung ist, daß mit dieser Oxydation eine gleichzeitige Addition

<sup>1</sup> B. 28. 1345.

so verhält es sich z. B. mit der lange gekannten Überführung in Allantoin .



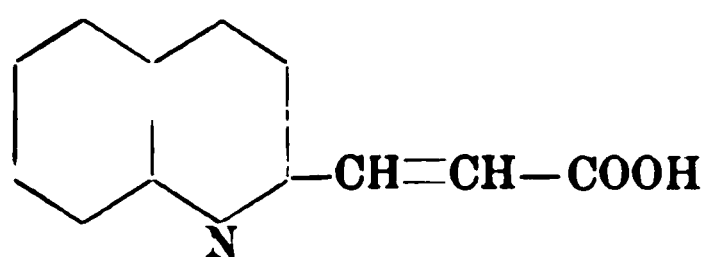
immer eine schlechte Ausbeute gegeben, bis sie endlich CLAUS<sup>1</sup> tiven machte, indem er feststellte, daß 2 Mol. Kaliumpermanganat 1 Mol. Harnsäure in der Kälte oxydieren, daß also auf 1 Mol. 1 Atom Sauerstoff kommen muß. Wenn man jede Erleitet und möglichst bald, nachdem die Farbe des in richtig zugesetzten Chamäleons verschwunden ist, vom Braunstein darauf sofort mit Essigsäure übersättigt, scheidet die farblose, Mangan enthaltende Lösung im Laufe von 24 Stunden 94% Menge an Allantoin ab.

Man hat dann gefunden, daß es eine allgemeine Reaktion der ungesättigten Säuren ist, bei dieser Oxydation, wenn sie vorsichtig ausgeführt werden kann, zu geben. Man löst dazu die ungesättigte Säure mit Hilfe einer kleinen Menge Natriumkarbonat auf und läßt in die sehr stark verdünnte Säure (60—100 Teile Wasser) und durch Eiskühlung nahezu 0° gehaltene Lösung eine zweiprozentige Lösung von Kaliumpermanganat langsam unter Umschütteln eintröpfeln. So liefert auf diesem Wege (Phenylakrylsäure) in guter Ausbeute Phenylglycerinsäure

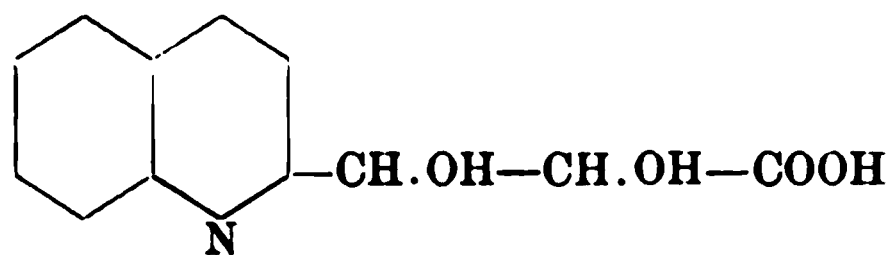


Man hat ausführliche Untersuchungen über diese Reaktion anstellen lassen, auch für den Akrylsäurerest gilt, wenn er an einem stickstoffhaltigen Rest sitzt, wie wir aus folgendem ersehen.

Man hat SHERMAN<sup>3</sup> haben nämlich z. B. die Akrylsäure der



entsprechenden Glycerinsäure



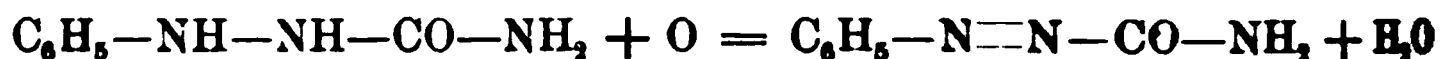
Zu diesem Zwecke läßt man zu einer stets auf 0° abgekühlten Lösung von Phenylakrylsäure in 0,5 Liter Wasser und der zugehörigen Menge Kaliumpermanganat unter fortwährendem mechanischem Umrühren innerhalb einer halbstunde eine halbpromilleige Permanganatlösung fließen. Nach

beendigte Einwirkung wird vom Manganoxydhydrat abfiltriert, das mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gedampft und der feste Rest wieder in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Giebt man zur wässrigen Lösung nun mit aller Vorsicht in der Kälte so viel Soda, daß eben noch saure Reaktion herrscht, so scheidet sich infolge des Aussalzens die Glycerinsäure krystallinisch ab. Läßt man bei der Oxydation die Temperatur über 0° steigen oder das Oxydationsmittel zu schnell zutropfen, so man als Verunreinigung kleine Mengen unangegriffener Chinolylsäure nebst Chinaldinsäure  $C_9H_8N-COOH$ , indem also, dem allgemeinen über die Oxydation von Seitenketten entsprechend, dann auch hier die gesamte Seitenkette zu einer Karboxylgruppe oxydiert wird.

b) in dauernd neutraler Lösung.

Ein Beispiel des Erfolges einer Oxydation in dauernd neutraler Lösung haben wir schon Seite 856 angeführt.

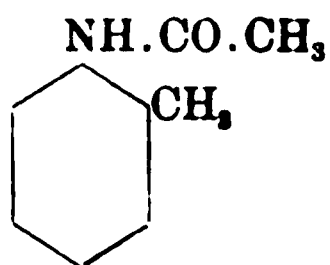
Nach THIELE<sup>1</sup> erfolgt die Oxydation des Phenylsemikarbazids zu Phenylazokarbonamid



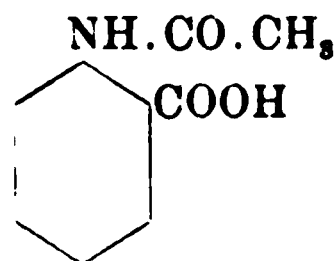
am besten in neutraler Lösung. 20 g Semikarbazid in möglichst kochendem Wasser gelöst, werden auf Eis gegossen. Darauf setzt man Magnesiumsulfat zu und läßt bei etwa 20° C. so lange gesättigte Permanganatlösung zulaufen, als dieselbe noch verbraucht wird. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Das ausgeschiedene Superoxyd und die Magnesia werden mit schwefliger Säure in Lösung gebracht. Das ungelöst bleibende Phenylazokarbonamid bildet ein orangegelbes Pulver, das durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

Auch technische Verwertung hat diese Oxydation in dauernd neutraler Lösung wegen ihrer vorzüglichen Ausbeute gefunden.

BEDSON und KING<sup>2</sup> hatten durch Oxydation von Acet-o-toluidid



die Acetantranilsäure



durch Oxydation mit Permanganat in schwach essigsaurer Lösung erhalten. Allein die Ausbeute nach diesem Verfahren ist im besten Falle 30%, bessere Ausbeuten werden auch nicht erzielt, wenn man die Oxydation mineral-saurer oder in alkalischer Lösung vornimmt.

<sup>1</sup> B. 28. 2599. — <sup>2</sup> J. B. 1880. 703.

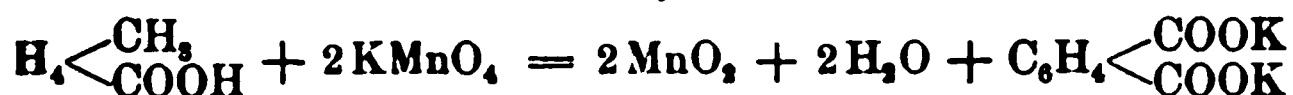
Der der Oxydationsflüssigkeit Magnesiumsulfat zugefügt, also das bei der Reaktion sich bildende Alkali stetig entfernt wird, so steigt die Temperatur auf 75 bis 85°.

Man kocht z. B. 5 kg Acet-o-toluidid<sup>1</sup> und 10,33 kg krystallisiertes Kaliumsulfat mit 600 Liter Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und Wasserthermometer versehenen emaillierten Kessel auf 75 bis 80°, bis klare Lösung entsteht, worauf unter Rühren 14,6 kg krystallisiertes Kaliumpermanganat auf einmal zugegeben werden. Die Temperatur steigt dabei auf 85° und wird bis zum völligen Verschwinden des Permanganats, welches 2 Stunden erfordert, auf dieser Höhe erhalten. Die heiße Lösung wird mit Wasser verdünnt und das eingeeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, woraus als farbloser Niederschlag ausfallende Acetantranilsäure wird, die in Wasser gelöst und auf einem Filter mit Waschen gepresst und bei 70° getrocknet.

### c) in alkalischer Lösung.

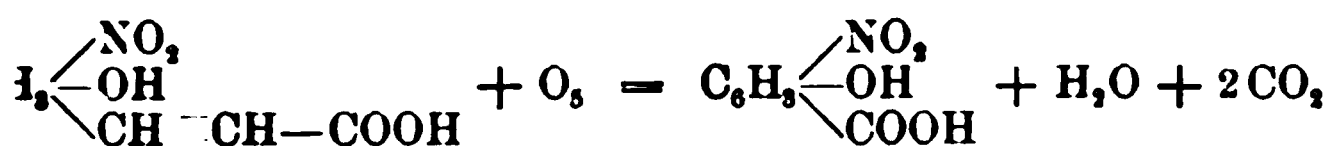
Anwendung von Permanganat in Gegenwart von überschüssigem Alkali, auch kohlensaurem Alkali findet ebenfalls häufig statt.

Man löste reine Orthotoluylsäure in überschüssiger Natronlauge und versetzte die Lösung alsdann mit etwas mehr Permanganat als der Gleichung



Nach 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Die schwach grüne Lösung wurde durch etwas Alkohol entfärbt, durch Salzsäure die entstandene Phtalsäure ausgefällt.

Man löste 2 g Nitrooxyzimmtsäure (Schmelzpunkt 218°) in Soda, erhitze auf dem Wasserbade und gab langsam 5 g Permanganat in Lösung. Nach längerem Erhitzen wurde angesäuert, der ausgeschiedene Braunstein durch Zugabe von Natriumbisulfit in Lösung gebracht, und die klare Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem die bei der Reaktion entstandene Nitrooxybenzoesäure



erhalten.

MEYER<sup>4</sup> oxydierte das Diacetat des p-Xylilenalkohols



Man kocht in einer großen Schale auf dem Wasserbade mit 1 Liter Wasser 10 g Diacetat in Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 erwärmt und allmählich mit einer 10prozentigen Permanganatlösung eintrug. Schließlich wurde, noch so viel Permanganat zugesetzt, daß die Flüssigkeit violett wurde und diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verschwand. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats ward das

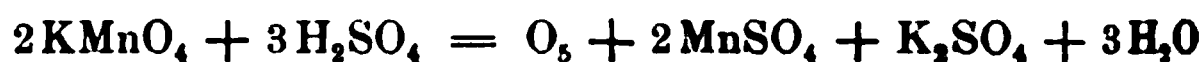


abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen seiner feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, welches das Verlaufen dieses Niederschlages verhindert. Ein sehr allmählicher Zutropfen zur erwärmten Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung der Terephthal-Nadeln in einer Ausbeute von 125<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des als Ausgangsmaterial verwendeten Paraxylols.

In sehr verdünnten Lösungen können Oxydationen dieser Art quantitativ verlaufen. So gründeten FOX und WANKLIN<sup>1</sup> auf der Oxydation einer höchstens 0,25prozentigen alkalischen Glycerinlösung mittels Permanganat eine quantitative Bestimmungsmethode des ersteren.

#### d) in saurer Lösung.

Arbeitet man in sauren Lösungen, so ist das Mangan zum Sulfat gelöstes Oxydul vorhanden, denn dann geht die Oxydation im folgenden Gleichung



vor sich. Auf 2 Mol. Permanganat werden hier also 5 Atome Sauerstoff disponibel. Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten, daß man abgemessene Säure und Permanganat zugiebt, also nicht die ganze Säuremenge von vorn herein zusetzt. Die Methode ist nur für ziemlich beständiges Ausgangsmaterial verwendbar, da sonst die Gefahr völliger Oxydation droht. Arbeitet man so, daß man während der Oxydation durch die mit Bikarbonat versetzte Lösung Kohlensäure leitet, so erhöht schon diese schwache Säurewirkung bedeutend, wenn auch die Gefahr der völligen Oxydation gering sein wird.

Von der kräftigen Wirkung des Permanganats in mineral-saurer Lösung wird uns folgendes Patent ein sehr gutes Beispiel geben, in welchem es sich darum handelt, den in einer Verbindung befindlichen Schwefel gleich bis zur Gruppe der Sulfone zu oxydieren, nämlich geschwefelte Naphtalinabkömmlinge in Naphtalinsulfone überzuführen.

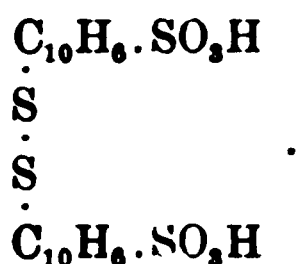
Durch Oxydation dieser Schwefelverbindungen kann man zu Sulfonen kommen, die sonst kaum darstellbar sind. So waren bis dahin Naphtalinsulfosäuren erhalten worden 1. durch Behandeln von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäuren mit sulfierenden Mitteln, 2. durch Eliminieren der Amidogruppe aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylaminpolysulfosäuren. Hierbei können natürlich solche Naphtylaminpolysulfosäuren in Betracht kommen, welche durch Sulfieren von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin dargestellt sind, denn die durch Nitrieren darauffolgendes Reduzieren aus Naphtalinsulfosäuren dargestellten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäuren (Naphtylaminsulfosäuren) liefern beim Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff die angewendeten Naphtalinsulfosäuren zurück.

Beim Sulfieren von Naphtalin- oder Naphtylaminsulfosäuren tritt wie ARMSTRONG<sup>1</sup> nachwies, die neu eintretende Sulfogruppe niemals in der Para- oder Peristellung zu einer bereits vorhandenen Sulfogruppe ein.

<sup>1</sup> Z. A. 25. 587. — <sup>2</sup> Proc. chem. soc. 1890. 133.

lieb denn die Zahl der bekannten Naphtalinpolysulfosäuren im Vergleich zur Zahl der theoretisch möglichen gering, bis folgendes im Jahre 1922 beschriebene Verfahren<sup>1</sup> bekannt wurde, welches den größten Teil der noch unbekannten Polysulfosäuren des Naphtalins darzustellen gestattet und das wohl auf manch anderen Kohlenwasserstoff übertragen werden

kann. Man geht dabei von Schwefelverbindungen (Sulfhydrylderivaten, Sulfiden, u. s. w.) der Naphtalinsulfosäuren aus, und behandelt dieselben mit Sulfidmitteln. Dabei wird die schwefelhaltige Gruppe zur Sulfogruppe und es resultiert eine Polysulfosäure. Die Ausgangsprodukte jener Verbindungen der Naphtalinsulfosäuren können auf verschiedene Weise erhalten werden. Am besten gelangt man zu ihnen mittels der von LEUCKART<sup>2</sup> angegebenen Methode. Danach läßt man auf die Diazoverbindungen aromatischer Amine xanthogensaure Salze einwirken und zersetzt die zunächst erhaltenen Xanthogensäureverbindungen durch Behandeln mit Alkalien. Diazonaphtalinchlorid läßt sich so z. B. Naphtylsulfhydrat erhalten. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des letzteren, die schon der Luftsauerstoff auszunutzen gestattet, entstehen zum mehr oder weniger großen Teile nebenher stets die entsprechenden Disulfide, und unterwirft man Diazonaphtalinmonosulfosäuren der Einwirkung von xanthogensauren Alkalien, so resultieren beim Verseifen der gebildeten Xanthogensäureprodukte fast ausschließlich Naphtalindisulfide (bzw. deren Salze) von der Formel:



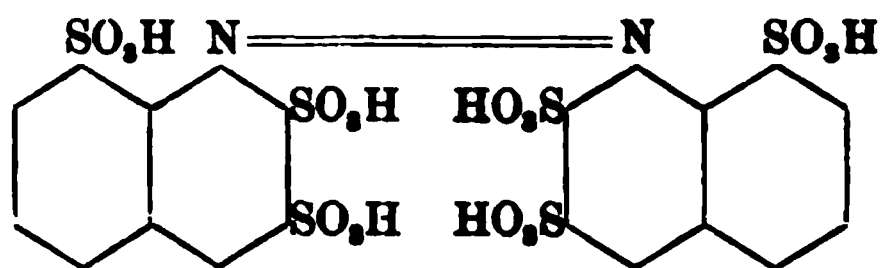
Schwefelverbindungen kann man übrigens auch in analoger Weise aus thiokohlensauren Salzen und Diazoverbindungen gewinnen, wie LUSTIG<sup>3</sup> angegeben hat.

Aus dieser Art lassen sich sämtliche  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminmono-di- und tri-sulfide durch Diazotieren und Behandeln der entstandenen Diazogenen mit thiokohlensauren oder xanthogensauren Salzen in Schwefelverbindungen überführen, die bei der Oxydation Naphtalin-di-tri- und tetrasulfide liefern. Als beste Oxydationsmittel erweisen sich Manganate. Ausgangsmaterial für die Darstellung der  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtalindisulfosäure ist eine Disulfidverbindung, welche man durch Einwirkung diazotierter Xanthogensäure auf äthylxanthogensaures Kalium und darauffolgendes Verseifen der entstehenden  $\alpha$ -Xanthogennaphtalinsulfosäure gewonnen wird.<sup>4</sup> Diese Naphtalinsulfosäuredisulfide werden unter Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion in etwa 600 Liter Wasser gelöst. Zu der Lösung läßt man eine Auflösung von 50 kg Kaliumpermanganat in Wasser unter Umrühren zufließen, bis eine Rotfärbung etwa 24 Stunden bestehen bleibt. Dann wird aufgeköcht, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und mit Wasser verdünnt. Man erhält einen sandigen Niederschlag des

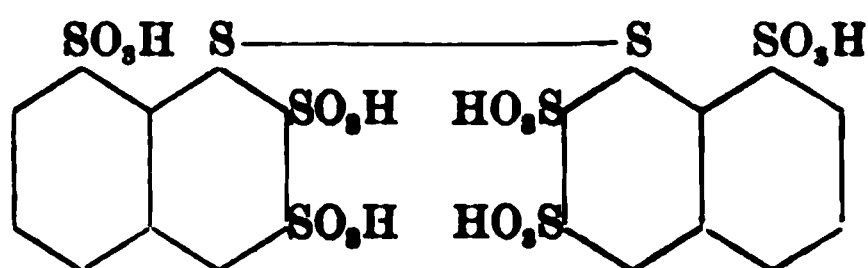
<sup>1</sup> R.-P. 70296. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 41. 179. — <sup>3</sup> Gazz. chim. 21. 213. — <sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 41. 219.

Bariumsalzes der neuen Säure. Durch Kochen mit Sodalösung in Natriumsalz übergeführt.

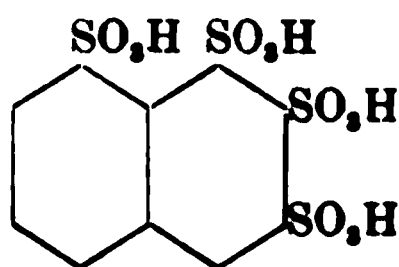
Die Darstellung der Naphtalin- $\alpha_1, \beta_2, \beta_3, \alpha_4$ -tetrasulfosäure gestaltet sich folgender Art: 10 kg des aus diazotierter  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_2, \beta_3, \alpha_4$ -trinitro



durch Einwirkung auf xanthogensaures Kalium und nachherige Verwitterung gewonnenen Naphtalintrisulfosäurebisulfids

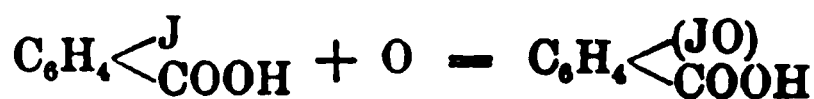


werden in 100 Liter Wasser unter Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion gelöst. Die alkalische Lösung wird mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in 100 Liter Wasser wie vorhergehend beschrieben oxydiert. Die filtrierte Lösung des tetrasulfosauren Salzes wird mit Salzsäure eingedampft, bis sich eine Krystallmasse beim Erkalten krystallisiert dann das Salz der Tetrasulfosäure



aus.

Zur Jodosobenzoessäure<sup>2</sup> kommt man so, daß man 2 Teile fein zerkleinerte o-Jodbenzoessäure



mit 40 Teilen einer Permanganatlösung übergießt, die in 300 ccm 10% Permanganat enthält. Dazu werden dann 4 Teile konzentrierte Schwefelsäure in 30 Teilen Wasser gelöst, gegeben, worauf das ganze zum Sieden erhitzt wird. Nach sehr kurzem Kochen versetzt man sofort mit 280 Teilen Wasser, kocht nochmals eine halbe Minute und filtriert heiß. Beim Erkalten krystallisiert sich alsdann die Jodosobenzoessäure aus.

Eine sehr vorsichtige Art dieser Oxydation ist folgende. Man oxydiert 5—10 g Trithioameisensäurephenylester, dessen Oxydation mit Natrium und Permanganat nur Benzolsulfosäure lieferte, in Benzol und verdünnt nach und nach unter beständigem Schütteln mit Permanganatlösung so viel Salzsäure zu, daß die Flüssigkeit dauernd schwach sauer blieb. Nach

<sup>1</sup> D. R.-P. 56068. — <sup>2</sup> D. R.-P. 69384. — <sup>3</sup> B. 23. 1415.

Einwirkung wurde die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasser-Ende geführt und überschüssiges Permanganat durch schweflige fernt. Im wässrigen Filtrat befanden sich allerdings auch jetzt e Mengen Benzolsulfosäure. Aus dem getrockneten Braunsteinrück-raherte Alkohol aber nunmehr das gesuchte Disulfonsulfid. Verfährt ch so, daß man den in wenig Benzol gelösten Ester<sup>1</sup> mit einer en Mischung gleicher Teile 5prozentiger Permanganatlösung und ger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach ver- von neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird, löst as Manganhyperoxyd mit schwefliger Säure, so hinterbleibt das im unlösliche Oxydationsprodukt beim Verdunsten des Benzols in Ausbeute.

keines der bis dahin üblichen Oxydationsverfahren Tetrabromxylol romterephthalsäure irgendwie vollständig überzuführen vermocht hatte,



s RUPP,<sup>2</sup> dieses mittels einer kombinierten Oxydationswirkung von rmanganat und Salpetersäure zu erreichen. Dazu wurden 3 g Tetra- ylol mit 2 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom w. 1,15—1,20 6—8 Stunden lang im Einschlussrohr auf 180° er- nach der Körper in nadelig krystallisierte Säure verwandelt und das als Nitrat in Lösung gegangen ist. Die Temperatur bedarf einer en Regulierung, da eine Erhöhung derselben Zerstörung der Substanz e hat.

Oxydation von Tetrachlor-p-xylol wurden 2 g Kaliumpermanganat xcm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. ca. 8 Stunden ebenfalls auf itzt.

se Oxydationen zeigen uns, welche Schutzwirkung das h vorhandene Halogen hier ausübt, denn daß p-Xylol an e Oxydation zu Terephthalsäure auf diesem Wege ertrüge, t anzunehmen, es würde wohl sicher völlig zerstört wer- während reichliche Nitrogruppen, wie wir vom Trinitro- her wissen, das Oxydieren erleichtern, und auch die ung der Amidogruppe in den Benzolring seine Wider- ihigkeit gegenüber Oxydationsmitteln mindert, scheinen he Mengen von Halogen es also sehr zu erschweren. Ein s merkwürdiges Beispiel, das wir des Zusammenhanges gleich mit heranziehen wollen, für die schützende Wirkung hbargruppen auf eine Methylgruppe, und die Möglichkeit der ung dieser Schutzwirkung, lernen wir zwei Seiten weiter- nen. Während nämlich die Methylgruppe in der Toly- sigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}-\text{COOH}$  zur Karboxylgruppe direkt dieren nicht gelungen ist, macht dieses gar keine igkeiten, wenn man vorher das zweite Amidwasserstoff-

25. 347. — <sup>1</sup> B. 29. 1625.

atom alkyliert, also z. B. von der Acetyltolylamidoessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \end{smallmatrix}\text{>CH}_2\text{—COOH}$  oder wenn man von der Nitrosyltolylamidoessigsäure ausgeht.

e) in festem Zustande.

Die Verwendung von festem Permanganat, das man als solches in Lösungen zusetzt, oder das man direkt mit dem zu oxydierenden Körper geradezu erhitzt, scheint, wie sich in neuerer Zeit immer mehr zeigt, ebenfalls mit vorzüglichem Erfolge anwendbare Oxydationsform zu sein.

Schon lange hat man auf aromatische Sulfide trockenes Permanganat in essigsaurer Lösung wirken lassen, um sie zu Sulfonen zu oxydieren, indem man es in gepulvertem Zustande in theoretischer Menge zugab. Doch ist das Verfahren ziemlich unbeachtet.

KNORR<sup>1</sup> hat 20 Teile 1-Phenyl-3-methylpyrazol in 1200 Teilen 17prozentiger Schwefelsäure gelöst und sie durch 200 Teile Permanganat, das unter Eiskühlung allmählich in feingepulvertem Zustande zugefügt, oxydiert. Anfangs verläuft die Reaktion rasch unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, wird sie träger, so giebt man noch etwas konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach beendeter Oxydation wurde vom vorhandenen Braunstein abfiltriert, die freie Schwefelsäure durch 460 Teile Chlorbarium entfernt, und die salzsaure Lösung des Methylpyrazols eingedampft. Schwächt man die Widerstandsfähigkeit des Benzolkerns durch Einführung einer Amidogruppe ab, so geht die Oxydation des Amidophenylmethylpyrazols, das man durch Nitrieren und Reduzieren leicht aus dem genannten Ausgangsmaterial erhält, rascher und leichter vor sich.

Die Oxydation des Dimethylfurazans



führt man nach WOLFF<sup>2</sup> am besten folgender Art aus.

Zu einer kalten Lösung von 6 g Dimethylfurazan in 150 g verdünnter Schwefelsäure (1:1  $\text{H}_2\text{O}$ ) werden unter häufigem Umschütteln 50 g feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen gegeben. Sobald die Probe auf Zusatz von Wasser völlige Entfärbung zeigt, gießt man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtriert ab und zieht das Filtrat einige Male mit Äther aus. Die Säure hinterbleibt zunächst beim Abdestillieren des Äthers als dickes Öl, das im Exsiccator bald erstarrt. Die trockene Krystallmasse, deren Gewicht 5—6 g beträgt, wird durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol gereinigt. Als Nebenprodukte treten Blausäure, Salpetersäure, gewöhnlich auch etwas Furazandikarbonsäure auf; letztere ist in Benzol kaum löslich.

Nach MAUTHNER und SUIDA<sup>3</sup> soll sich Tolylamidoessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{>CH}_2\text{—COOH}$ <sup>(1)</sup> (welche man aus Toluidin und Monochloressigsäure<sup>(2)</sup>

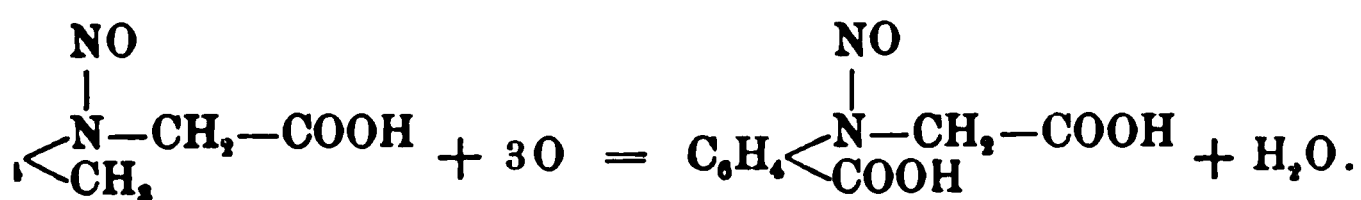
<sup>1</sup> Ann. 279. 220. — <sup>2</sup> B. 28. 71. — <sup>3</sup> M. Ch. 9. 727.

zur zugehörigen Säure, die, weil das Ausgangsmaterial auch heißt, als Phenylglycin-o-karbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{—CH}_2\text{—COOH}$  wird, oxydieren lassen. Die Säure hat hernach ihre große Rolle in der Indigosynthese erhalten. Aber im Gegensatz zur freien Säure, worauf wir schon hinwiesen, wie 1898 gefunden wurde, oxydieren Verbindungen<sup>1</sup> mit festem Permanganat leicht und glatt oxydieren. Man suspendiert dazu 20,7 kg Acet-o-tolylglycin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{—COOH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CO—CH}_3 \end{smallmatrix}$

in Wasser, und versetzt bei einer Temperatur von 80° nach und nach mit 1 kg krystallisiertem Permanganat. Die Oxydation vollzieht sich bei der angegebenen Temperatur in kurzer Zeit. Nachdem die Flüssigkeit abfiltriert man vom Braunstein ab, und säuert das Filtrat mit Essigsäure an, worauf sich die Acetphenylglycinorthokarbonsäure sofort als Öl abscheidet.

Man kann so verfahren, daß man 26,9 kg Benzoyl-o-tolylglycin in Wasser suspendiert und durch allmähliche Zugabe von 35 kg festem Permanganat bei 80° oxydiert. Hier scheidet sich die Benzoyl-o-tolylglycinkarbonsäure hernach als Öl ab, welches aber bald erstarrt.

Man muß die Erfolge des Arbeitens nach diesem Verfahren nicht überschätzen, und wie man Amidogruppen auch in ganz anderer Weise auf dem Wege des Acylierens u. s. w. schützen kann, ersehen wir von dem Wege, der so zur Phenylglycinkarbonsäure führt, daß man o-tolylglycin nitrosiert, das entstandene Nitroso-o-tolylglycin zu Nitroso-o-tolylglycinkarbonsäure oxydiert, und diese Nitrosoglycinkarbonsäure durch Reduktion des Nitrosyls in Phenylglycinkarbonsäure überführt. Hier erfolgt der Schutz der stickstoffhaltigen Seitenkette während der Oxydation. Das Nitrosyl bietet dabei im Vergleich mit den anderen Schutzgruppen den Vorteil, daß es sich bei niedriger Temperatur mit Permanganat ohne Nebenreaktion und ohne Zersetzung unter Vermeidung der Seitenkettenabspaltung, welche beim Acetylieren und Benzoylieren eintritt, vereinigen läßt



Wenn ein Überschuß von Permanganat ist, ist Nitrosophenylglycin besonders in alkalischer und neutraler Lösung sehr beständig, und es färbt sich nicht in eine am Stickstoff nitrierte Säure. Bei der Nitrosierung des Tolylglycins werden 33 g von ihm in 300 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gelöst, und unter Eis-Eisessig Zusatz einer wässerigen Lösung von 15 g Natriumnitrit nitrosiert. Es scheidet sich Nitroso-o-tolylglycin als Öl ab. Dieses Produkt löst man von der schwefelsauren Flüssigkeit zu trennen, mit etwa 230 g Wasser auf, und trägt in die auf 75—85° erwärmte Lösung unter Umrühren nacheinander 80 g pulverisiertes Kaliumpermanganat und dann so viel

3—4prozentige Permanganatlösung ein, bis die Oxydation beendet ist. Die Nitrosophenylglycinkarbonsäure abzuscheiden, wird die alkalische Lösung mit Eis gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Salz gesättigt, worauf sie krystallinisch ausfällt. (Die Abspaltung der Gruppe erfolgt etwa so, daß man 45 g der Säure und 60 g kryt. Soda in 600 ccm Wasser löst, und nach Zusatz von 300 ccm 15pro. Natronlauge allmählich 90 g Zinkstaub einträgt. Nach etwa einem Kochen ist die Ammoniakentwicklung beendet, worauf man die Phenylkarbonsäure durch Salzsäure ausfällt, und aus Methylalkohol umkryst.

SEMMLER<sup>1</sup> fand bei seinen Versuchen, das Myristicin  $C_{13}H_{14}O_3$ , ein Benzolderivat ist, und mit der Myristinsäure nichts zu thun hat, dieren, daß Salpetersäure sowie Chromsäure viel zu heftig einwirken brauchbar zu sein. Als bestes Mittel erwies sich ihm Kaliumpermanganat. 4 g von diesem werden zu äußerst feinem Pulver zerrieben und mit geschmolzenem Myristicin übergossen, so daß das Kaliumpermanganat ständig damit durchtränkt wird. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, wird das Ganze zu feinem Pulver zerdrückt und langsam in Portionen in Wasser, welches auf 90—100° gehalten wird, eingetragen. Vollendeter Oxydation erhitzt man zum Sieden, filtriert heiß und den Manganrückstand mehrere Male mit heißem Wasser aus. Aus dem Filtrat scheidet sich der Myristicinaldehyd  $C_7H_8O_2 < \begin{smallmatrix} O \cdot CH_2 \\ CHO \end{smallmatrix}$  ab. Auf Ansäuern des Filtrats von diesem mit Phosphorsäure scheidet sich jetzt aus die Myristicinsäure  $C_8H_7O_3 - COOH$  aus.

### Kaliumpersulfat.

Ihre ausgedehnten Arbeiten über Oxydationen mit Peroxyden hat BAeyer und VILLIGER<sup>2</sup> mit Untersuchungen über die oxydierende Wirkung des Kaliumpersulfats. Weiteres über diese finden wir bei der Salpetersäure. Sie brachten das „CAROSche Reagens“ in drei Formen zur Anwendung. Erstens als trockenes Reagens. Dazu wurden 11 g konzentrierter Salpetersäure in einer Reibschale mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, nach 10 Minuten langem Stehen 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben und nochmals so lange verrieben, bis ein ganz trockenes Pulver entsteht. In dieser Form ist das Reagens bei Abschluß von Feuchtigkeit haltbar für die meisten Zwecke am brauchbarsten.

Das flüssige Reagens wurde durch Zusammenreiben von Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter, mit einem Mol.-Gew. Wasser versetzter Schwefelsäure erhalten.

Das verdünnte Reagens endlich stellten sie so her, daß sie 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat verrieben und mit 50 ccm brachten.

Zur Oxydation von Menthon wurde das trockene aus 38 g dargestellte Reagens in einem ERLÉNMEYER-Kolben mit Eiswasser

<sup>1</sup> B. 24. 3821. — <sup>2</sup> B. 32. 3628.



hlich unter Umrühren 15 g Menthon  $C_{10}H_{18}O$  hinzugesetzt mit der daß die Temperatur nie über  $20^{\circ}$  stieg. Nach 24 stündigem Stehen, bräunliche Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert Ätherlösung erst mit Bikarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge ttelt. Die alkalilöslichen braunen Substanzen wurden nicht näher t, dagegen die im Äther zurückgebliebenen 9 g der fraktionierten m unterworfen. Auf diesem Wege wurde ein Lakton von der Formel erhalten.

rgießt man vor dem Zusatz des Menthons das trockene Reagens mit so erreicht die Ausbeute an Lakton  $90\%$ .

Oxydation des Terpeneols wurden 5 g von ihm unter Zusatz einiger Äther mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit amkarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein sirupöses, bei 15 mm zwischen  $185-190^{\circ}$  siedendes Produkt erhalten, welches sich als t,ahydrocymol erwies.

b war schon gefunden worden, daß Persulfat auch hydroxylierend ole bzw. substituierte Phenole wirkt. So kann man auf diesem B. aus der Salicylsäure  $C_6H_4.OH(1)COOH(2)$  die Hydrochinon-re  $C_6H_4.OH(1)COOH(2)OH(4)$  erhalten. Diese Hydroxylierung ich an der Parastellung im Verhältnis zum schon vorhandenen Hydr-

löst hierzu 180 g Salicylsäure<sup>2</sup> in 4 Litern verdünnter Natronlauge, aOH enthaltend. Unter Abkühlen giebt man eine Lösung von liumpersulfat in 3,5 Liter Wasser hinzu und läßt unter andauerndem 2—3 Tage stehen oder erwärmt einige Zeit auf  $40^{\circ}$ . Das Ver- des aktiven Sauerstoffs stellt man auch hier durch Prüfen einerälte mit Salzsäure angesäuerten Probe der Lösung mit Jodkalium-ier fest. Ist es eingetreten, so macht man in der Kälte sauer, und mit Äther unverändert gebliebene Salicylsäure aus. Man erhitzt um Kochen, wobei der Zerfall eines intermediären Zwischenproduktsieht. Schüttelt man die erkaltete Lösung jetzt wiederum mit Äther, ; man als Rückstand aus diesem die Hydrochinonkarbonsäure in sbente.

LIEBERMANN und VOSSWINKEL<sup>3</sup> war das Kaliumpersulfat schonlgender Art benutzt worden. Der aus je 1 kg Cochenille bzw. aus Cochenillekarmin bereitete Farbstoff befand sich in 3 Litern an-r wässriger Lösung. Zu dieser wurden bei gewöhnlicher Temperaturstes Kali, in etwa 250 ccm Wasser gelöst, und 100 g mit Wasser nes Kaliumpersulfat gegeben. Nach kurzer Zeit trat ein Farben-ein, indem die violette Farbe der Lösung in Gelbbraun überging, zugleich ein brauner, zum Teil aus anorganischen Salzen bestehenderlag abschied. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat angesäuert  $\frac{1}{6}$  seines Volumens eingedampft, wobei die Lösung tief nachdunkelt. Lösung wurde dann mit Äther, dem absichtlich etwas Alkohol zu-

33. 860. — <sup>2</sup> D. R.-P. 81297. — <sup>3</sup> B. 30. 688.

gesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Destillieren schwach gelbliche krystallinische Krusten. Das Auswaschen mußte oftmals wiederholt werden, um die gesamte ätherlösliche Substanz zu extrahieren. Die Ausbeuten waren, solange kleinere Mengen Substanz, 50 g Karmin in Arbeit genommen wurden, nicht gerade ausnehmend, indem sie etwa 10% des vorhandenen Farbstoffs an der neuen Substanz ergaben; mit wachsender Materialmenge aber verschlechterten sie sich beträchtlich, so daß z. B. bei der größten, noch ohne Kenntnis dieser Sache von uns verarbeiteten Portion von 7,5 kg Cochenille schließlich nur 400 g rohem Oxydationsprodukt erhalten wurden. Es waren infolge dieser Oxydation mehrere Säuren entstanden, deren Trennung recht umständlich

### Kaliumpyrochromat.

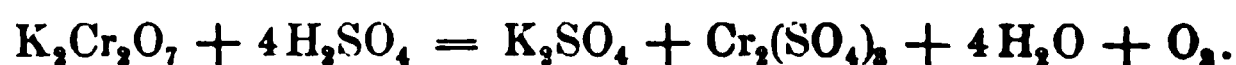
Das Kaliumpyrochromat wird auch heute meist noch unrichtig kurzweg Kaliumbichromat<sup>1</sup> genannt. Seine Formel  $K_2Cr_2O_7$  entspricht aber der des Kaliumpyrosulfats  $K_2S_2O_7$  und nicht der des Kaliumbichromats  $K_2Cr_2O_7$ .

An seiner Statt findet jetzt immer mehr das weit leichter im Wasser lösliche Natriumpyrochromat Verwendung, siehe deshalb auch bei Natriumpyrochromat. In rein chemischer Beziehung ändert sich durch diesen Ersatz nichts.

Um das Pyrochromat als Oxydationsmittel für organische Körper zu benutzen, macht man meist aus ihm mittels Schwefelsäure, die man bis 3 Teilen Wasser verdünnt hat, die Chromsäure frei. Dieses „Chromgemisch“ gelangt sehr häufig zur Verwendung. Man nimmt meist auf 4 Teile  $K_2Cr_2O_7$  55 Teile  $H_2SO_4$ , welche letztere also etwa mit dem doppelten Wasser verdünnt wird. Das so erhaltene Gemisch setzt man dem zu oxydierenden zu, oder läßt es in dünnem Strahle zufließen, worauf die Reaktion nicht gerade häufig in der Kälte vollzieht, sondern meist durch Kochen unterstützt werden muß.

Ein Überschufs an Schwefelsäure über die theoretische Menge pflegt man zur Oxydation zu beschleunigen. Nach BEILSTEIN<sup>2</sup> soll man für aromatische Kohlenwasserstoffe das Vierfache ihres Gewichts an Pyrochromat verwenden und POPOW<sup>3</sup> empfiehlt als passende Mischung für Ketongewinnung: 1 Teil  $K_2Cr_2O_7$ , 1 Teil Schwefelsäure und 10 Teile Wasser.

Die Wirksamkeit des Gemisches berechnet man unter der Annahme, daß die Chromsäure bei der Reaktion in Chromoxyd  $Cr_2O_3$  übergeht.



Auf ein Molekül Pyrochromat werden also drei Atome Sauerstoff durch die Oxydation freigesetzt.

Die seinerzeit von FITTIG<sup>4</sup> geäußerte Ansicht, daß alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit Pyrochromat und Schwefelsäure nicht die für die

<sup>1</sup> Die erste genauere Untersuchung über die Anwendbarkeit des Pyrochromats als Oxydationsmittel auf nassem Wege hat PENNY (*J. pr. Ch.* 1. 55. 210) für die Titrierung gemacht.

<sup>2</sup> *Ann.* 133. 4. — <sup>3</sup> *Ann.* 161. 291. — <sup>4</sup> *Z. Ch.* 1871. 179.

bindungen charakteristischen Oxydationsprodukte liefern, sondern ; werden, kann nach einzelnen im Laufe der Jahre gemachten en nicht mehr voll aufrecht erhalten werden.<sup>1</sup>

an mit dem Gemisch Säuren, welche im Wasser sehr schwer unlöslich sind, zu oxydieren, so löst man sie erst in Natrium- ter möglicher Vermeidung eines Überschusses, und läßt dann, xydationsgemisch auf solche Säuren in feiner Verteilung einwirken Lösung zur siedenden Chromsäuremischung laufen.

nach nach PFEIFER<sup>2</sup> Chromsäure als Oxydationsmittel für Alkohole, ldehyde überzuführen, besonders brauchbar sein soll, so läßt sich tion doch ebenfalls unter passend ausprobierten Bedingungen guter Ausbeute mit dem Chromsäuregemisch ausführen. Die in beiderlei Anwendungsformen eignet sich deshalb besonders gewinnungen aus Alkoholen, weil sie fast niemals dessen sofortige tion zur Säure veranlaßt, wie das z. B. Kaliumpermanganat zu

winnung von Isobutylaldehyd verfährt LIPP<sup>3</sup> daher so, daß er tylalkohol und 750 ccm Wasser in eine Retorte bringt und 95 g pyrochromat freigemachte Chromsäure zugiebt. Dazu löst er die e Menge Pyrochromat in ihrem fünffachen Gewicht warmen d setzt die berechnete Menge Schwefelsäure zu. Nach Erhitzen inhalts auf 70—80° läßt er dieses Oxydationsgemisch durch inem Hahn versehenen Trichter allmählich zutropfen. Verfasser

Vermeidung jeder Weiterveränderung des Aldehyds vorteilhaft, illation gleichzeitig Kohlensäure durchzuleiten, um sie möglichst n. Aus dem Destillat wird der Aldehyd schließlich durch it saurem Natriumsulfit in Form seiner Bisulfitverbindung ab- aus der ihn eine Destillation mit der genügenden Menge von onatlösung wieder in Freiheit setzt.

Die Überführung von Alkoholen von hochmolekularer Konstitution (Aldehyde) läßt sich mittels der Mischung in ausgezeichneter 1 der BECKMANNSchen<sup>4</sup> Methode ausführen, mit Hilfe deren er hol, welches für schwierig oxydierbar galt, fast quantitativ in on überführte. Zu einer Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumpyro- l 50 g (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser, etwa 30° gebracht ist, bei welcher Temperatur Salz auszukrystalli- nt, fügt man auf einmal 45 g Menthol. Dieses färbt sich sofort infolge der Bildung einer Chromverbindung tief schwarz. Nun 1 nur noch fleißig zu schütteln, um den Oxydationsprozeß sich 1 lassen. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefdunkelbraune Färbung ie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem geht das Menthol vollkommen in eine kleinkrystallinische Chrom- über. Erst wenn die Temperatur auf 53° steigt, zerschüttelt sich : schwarze Chromverbindung zu einer braunen Masse, die alsbald eidung von Menthon zerfließt. Sollte die angegebene Temperatur

<sup>1</sup>h. 1. 36. — <sup>2</sup> B. 5. 699.

205. 2. — <sup>4</sup> B. 26. 822.

250. 325.

nicht erreicht werden, so nimmt man äußere Wärme zu Hilfe; bei Substanzmengen kühlt man entsprechend ab.

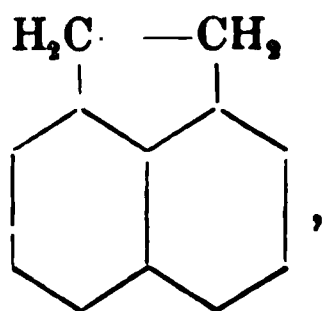
Dafs Aldehyde vorkommen, die durch das Chromsäuregemisch oxydiert werden, ersehen wir aus den Angaben KIRPALS,<sup>1</sup> der p-Az aldehyd in Eisessig löste und hierzu die berechnete Menge Pyrochrom verdünnter Schwefelsäure gelöst, zufügte. Als bald tritt eine lebhaft ein, die Flüssigkeit färbt sich grün, gleichzeitig scheidet sich ein Niederschlag ab. Da dieser Niederschlag in allen angewandten mitteln fast unlöslich war, konnte er nur durch wiederholtes Lösen moniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden, worauf er p-Azoxybenzoesäure erwies.

Manchesmal ist es nötig, konzentriertere Schwefelsäure, als gegeben wurde, zu verwenden. So gelingt nach GRÄBE und SCHUL Oxydation des Thioxanthons — die übrigens mit Chromsäure in E erfolgt — mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure nur, wen 50prozentig zur Anwendung kommt. Man erhält Benzophenonsulf

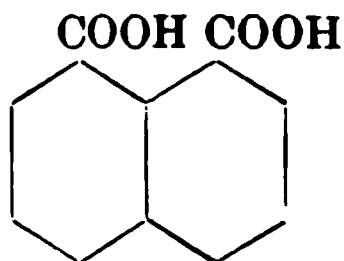


An Stelle der Schwefelsäure können auch andere Säuren zum F der Chromsäure aus dem Pyrochromat Verwendung finden. Die von ihnen ist wohl die Essigsäure, neben der aber Salpetersäure und auch in Betracht kommen, obgleich bei letzterer die Gefahr e entwicklung vorhanden ist.

Kaliumpyrochromat und Eisessig vermögen geradezu zu fast th Ausbeuten zu führen. So erhält man fast quantitativ Naphta Acenaphten, wenn man nach ANSELM<sup>3</sup> so verfährt: 100 g Acenap



600 g fein pulverisiertes Kaliumpyrochromat und 1200 ccm Eisen zuerst während fünf Stunden auf dem Wasserbade auf ungefähr 80 und dann am Rückflusskühler 25 Stunden lang bis zum Sieden d erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hernach in kaltes Wasser gegoss viel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filtr hindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrir schlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung Tierkohle entfärbt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure



statt der theoretischen 140 g erhalten. (Siehe aber beim Natriumpy

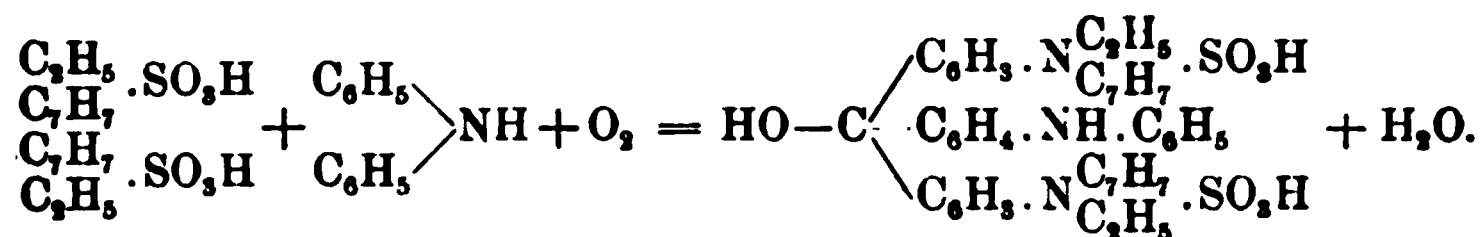
<sup>1</sup> B. 30. 1599. — <sup>2</sup> Ann. 263. 10. — <sup>3</sup> B. 25. 653.

umpyrochromat und Salpetersäure<sup>1</sup> sind ehemals verwendet. GRÄBE und LIEBERMANN 1 Teil Tetrabromanthracen, 1 Teil Chromsaurem Kalium und 5—6 Teilen farbloser Salpetersäure in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, entwickelt Brom. Nachdem die Entwicklung der Bromdämpfe abgeklungen ist, wird mit Wasser verdünnt, und die ausgefallene gelbe Masse aus Benzol umkrystallisiert. (Die Oxydation gelingt mit Chromsäure und Eisessig.)

Die Verwendung von Salzsäure zum Freimachen der Chromsäure scheint beschränkt geblieben zu sein. So empfahl HEINZEMANN<sup>2</sup> Anthrachinon aus Kaliumpyrochromat und Salzsäure zu Anthrachinon zu oxydieren. In seinem späteren Patent<sup>3</sup> sollen 10 kg o-Amidophenol mit 20 kg 200 Litern Wasser in Lösung gebracht werden, worauf man dann eine Lösung von 10 kg Kaliumpyrochromat zufließen läßt. Zur Zeit neutralisiert man die freie Säure und salzt den entstandenen Farbstoff mit Kochsalz aus.

In den Angaben eines weiteren Patentes,<sup>4</sup> in welchem mit einer Oxydation zugleich eine Oxydation verbunden wird, findet, wenn man eine Lösung des Diphenylmethans in Lösung bei Gegenwart von Monochloracetat, die synthetische Bildung von Triphenylmethan-(Rosanilin-)farbstoffen. Falls die betreffenden Basen schwer im Wasser löslich sind, Zusatz von Alkohol bei der Bildung zweckmäßig.

Die Äthyldibenzoyldiamidodiphenylmethandisulfosäure werden z. B. in einer kleinen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, und mit einer Lösung von Diphenylamin in 100 kg Alkohol und 22 kg Salzsäure versetzt. Dann giebt man 20 kg Pyrochromat zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit wird der Alkohol abgedunstet, die Lösung filtriert und der rotblaue Farbstoff mit Kochsalz abgefällt. Die Bildung und Zusammensetzung ergibt folgende Gleichung:



Die Angaben des Diphenylamins sowie die entsprechenden tertiären Basen sind in der Tabelle Resultate.

### Kupferacetat.

Man oxydierte eine sehr empfindliche Hydrazoverbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4$  so, daß er 1 g der Verbindung in 15 ccm absolutem Alkohol bei Wärme löste, und zu der siedenden Flüssigkeit eine heisse, mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0,7 g neutralem Kupferacetat zusetzte. Filtrierte er alsdann die durch Ausscheidung von Kupferoxyd gefärbte Flüssigkeit auf Eis, so schieden sich nach kurzer Zeit

<sup>1</sup> Appl. 7. 288. — <sup>2</sup> D. R.-P. 4570. — <sup>3</sup> D. R.-P. 59 964. 62 339. — <sup>4</sup> B. 24. 2693.

Zeit gelbe Nadeln des Oxydationsproduktes von der Formel  $C_{14}H_{10}O_8$ . Der ursprüngliche Körper hatte durch diese Oxydation also vier Wasserstoffatome verloren.

### Kupferlösung, alkalische.

Die Brauchbarkeit alkalischer Kupferlösungen als Oxydationsmittel ist seit langer Zeit, aber allgemeiner nur für den Traubenzucker, bekannt. Sie dient jedoch hier nicht zur Darstellung von Oxydationsprodukten, sondern nur zu seinem Nachweis, der selbst im Urin,<sup>1</sup> wo doch eine ganze Anzahl von Nebensubstanzen die Reaktion erschweren, am besten mit ihrer Hilfe gemacht wird, indem das infolge der Oxydation sich aus dem Kupferoxyd als Kupferoxydulhydrat sich unlöslich abscheidet, und so seine Gegenwart zeigt. Die zahlreichen Oxydationsprodukte, die sich hierbei aus dem Traubenzucker bilden, sind bis heute nicht entwirrt.

HABERMANN und KÖNIG<sup>2</sup> haben Kupferoxydulhydrat in alkalischer (bzw. neutraler) Lösung oft unter mehrstündigem Kochen als Oxydationsmittel für die verschiedenen Zuckerarten verwendet. Galaktose lieferte z. B. Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure, sowie nicht fest bestimmbare andere Säuren.

Meist wird die Lösung des Kupferhydroxyds in der Natronlauge mit Zugabe von Weinsäure erreicht. Dieses von FEHLING angegebene Verfahren hat den Nachteil, daß die Flüssigkeit allmählich verdirbt, indem sich bei der Kälte bei langem Stehen das gelöste Kupferoxyd die Weinsäure zur Abscheidung von Oxydul angreift, sie also oxydiert. Nimmt man aber nach SCHMIEDEBERG<sup>3</sup> Vorschlag an Stelle von Weinsäure Mannit, so bekommt man eine sich nicht ändernde, und selbst für quantitative Zuckerbestimmung jahrelang brauchbar bleibende Lösung. Während die FEHLINGsche Lösung schön blau ist, hat diese eine unschön grüne Farbe.

Man kann für Oxydationszwecke aber auch ganz einfach eine ammoniakalische Kupferlösung verwenden.

Stellt man sich jedoch, von sonstigen Salzen freie, Kupferoxydalkalilösungen in der üblichen Weise auf dem Wege dar, daß man Kupfer mit Ammoniak übergießt, und stündlich etwa das vierzigfache Volumen der Flüssigkeit an Luft durchsaugt, so sind nach etwa 6 Stunden 2-3 Teile Kupfer als Oxyd in Lösung. Wendet man aber kalte Luft an, und hält auch die Flüssigkeit andauernd auf 0—5° ab, so steigt die Menge des gelösten Kupfers,<sup>4</sup> wie im Jahre 1900 gefunden wurde, auf das Doppelte. Diese so erhaltenen Lösungen sind jedoch nur in der Kälte haltbar, oberhalb 10° scheiden sie so viel Kupferhydroxyd aus, daß der Gehalt wieder auf den ursprünglichen herabsinkt.

Daß alkalische Kupferlösungen auch, abgesehen von Zuckerarten, für Oxydationen brauchbar sind, ersehen wir aus folgenden Mitteilungen, zufolge man mit ihnen selbst quantitative Ausbeuten erzielen kann.

<sup>1</sup> Siehe die Art, in der sie für Urinuntersuchungen zu verwenden ist, in „Praxis der Harnanalyse“ Seite 10.

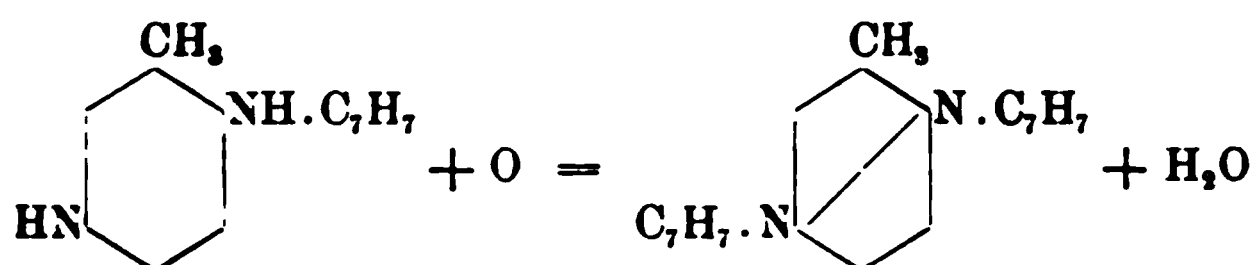
<sup>2</sup> M. Ch. 5. 208. — <sup>3</sup> A. Pth. 28. 363. — <sup>4</sup> D. R.-P. 115989.



man nach BÖSLER<sup>1</sup> das Anisil am besten durch Oxydation dieser Art. 1 Teil Anisoin wird in 5 Teilen 70prozentigen gelöst und so lange mit einer alkalischen, möglichst konzentrierten Lösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man entfernt die Flüssigkeit heiss vom Kupferoxydul ab und fällt das Anisil mit Wasser. Die Ausbeute ist quantitativ.

RE<sup>2</sup> fand, nachdem andere Mittel nicht zum Ziele geführt, dass eine alkalische Kupferlösung ein brauchbares Agens, um das Benzfuril überzuführen. Er löste 2 Teile Benzfuroin heiss in Alkohol, versetzte die Flüssigkeit mit 70 Teilen einer schwachen Kupferlösung (enthaltend 6 Teile krystallisiertes Kupfervitriol und 10 Teile Weinsäure und Natron) und fügte so viel Wasser zu, dass sich alles mischten. Hält man die Temperatur auf 50°, so wird die Oxydation rasch beendet. Sobald eine filtrierte Probe FEHLINGSche Lösung in der Wärme nicht mehr reduziert, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt.

RE<sup>3</sup> erhält man durch Oxydation des Di-p-tolyltolylendiamins



von di-p-tolylimid. Die Verbindung bildet sich leicht, aber wegen ihrer Unbeständigkeit bei Gegenwart von Säuren führt man die Oxydation in alkalischer Lösung aus. Eine Lösung von 5 g des Stoffes in eiskaltem Alkohol wurde langsam mit einer starken wässrigen ammoniakalischen Kupfernitratlösung vermischt. Der rote krystalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak und darauf mit Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. In verdünnten alkalischen Kupferlösungen gegen Alkohole lässt sie sich nicht auflösen und erscheint als unbrauchbar. Von GAUD<sup>4</sup> sind Untersuchungen über die FEHLINGSche Lösung angestellt worden. Wurde dieser des Alkohols angewandt, so erhitzte er im Einschlußrohr auf dem Wasserbade der alkalischen Kupferlösung auf 240°. Bei ersterer Oxydation liefert Methylalkohol Formaldehyd und Ameisensäure, Ethylalkohol, Aldehyd und essigsäures Kalium, Propylalkohol Propion- und propionsäures Kalium. Letztere Versuchsanordnung ergab ausserdem a) Kohlensäure und Ameisensäure, b) Essigsäure teils als Kupfersalz, und als c) das Gemisch mit Propylalkohol, wenn es erhitzt war, war ziemlich reichlich ein Gemisch von Äthylmilchsäure entstanden.

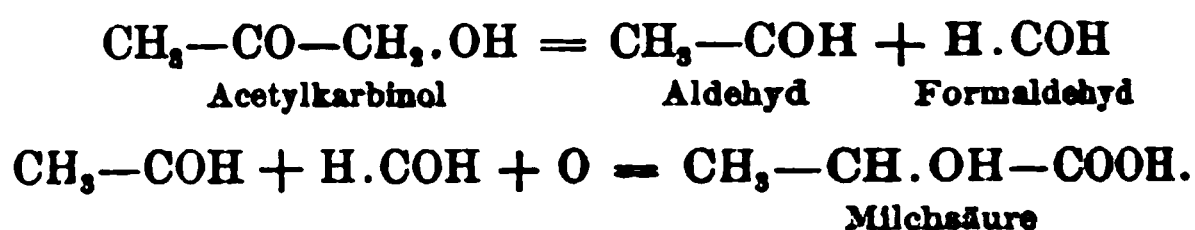
und ZINCKE<sup>5</sup> lösten Acetylkarbinol in 20 Teilen Wasser und 6 Mol. in Wasser gelöstes Ätznatron zu. Nach Zugabe von 2 Mol. Kupfersulfat wurde dann einige Zeit auf dem

<sup>1</sup> 19. — <sup>2</sup> Ann. 211. 229. — <sup>3</sup> B. 26. 2781.

862 u. 905. — <sup>5</sup> B. 13. 639.

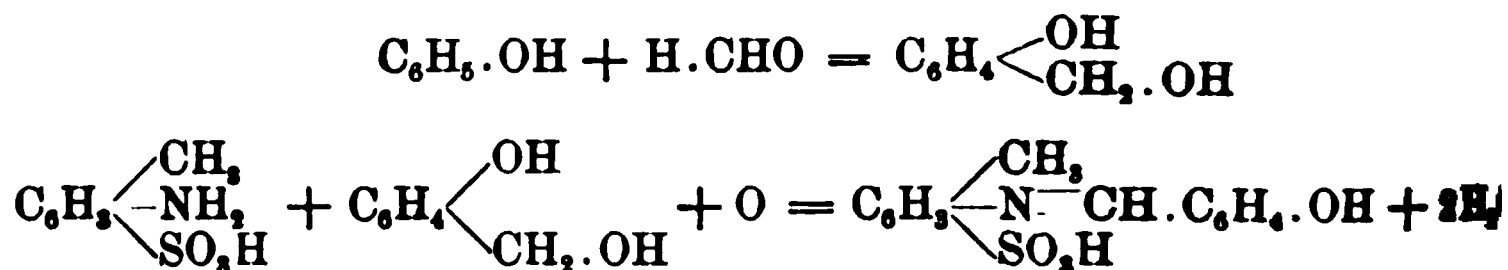


Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



### Kupferchlorid.

Bei der Chromsäure hörten wir von der Darstellung der Aldehyde aromatischen Alkoholen in Form ihrer Benzylidenverbindungen. Dabei wird auch Kupferchlorid als Oxydationsmittel des im Reaktionsgemisch sich aus einem Phenol und Formaldehyd gebildeten Alkohols (siehe S. 876) zu dienen. So stellt WALTER<sup>1</sup> den p-Oxybenzaldehyd folgender Art dar: Er löst 9,5 kg Phenol und 25 kg paratoluidinsulfosaures Natrium in 500 l Wasser, fügt 10 Liter 33prozentigen Formaldehyd und 35 kg Kupferchlorid, welche in 200 Litern Wasser gelöst sind, hinzu. Bald entsteht eine gelbe Fällung, die sich ebenso wie die Lösung nur bei langem Stehen gelblich färbt. Da hier weder freie Säure noch freies Alkali vorhanden ist, welche die Verbindung zwischen der p-Toluidinsulfosäure und dem Alkohol zerstören könnte, so läßt sich die Reaktion nach Anbringung eines Rückflusskühlers in einem Autoklav durch Erwärmen auf 80—100° unter stetem Rühren beschleunigen, daß nach 14 Stunden bereits der Formaldehyd verbraucht ist. Hierauf fällt man durch Soda das Kupfer als Karbonat und entfernt es. Nach starkem Ansäuern läßt sich dann der entstandene Orthooxybenzaldehyd aus dem Filtrat mit Wasserdampf übertreiben, während der Paraoxybenzaldehyd zurückbleibt. Will man die Verbindung zwischen den Oxybenzaldehyd und der p-Toluidinsulfosäure als solche abscheiden



so setzt man dem Filtrate vom Kupferkarbonatniederschlag etwas Ammoniumlauge zu, dampft ein, versetzt mit etwas Essigsäure und salzt aus.

### Kupferoxyd.

Kupferoxyd führt salzsaures Leukanilin, wenn es damit gemischt auf 120—160° erhitzt wird, in Fuchsin über.<sup>2</sup>

Dieses Verfahren hat wohl niemals praktische Bedeutung erlangt, wie es mit seiner jüngst empfohlenen<sup>3</sup> Anwendung in Gegenwart von Kupfer für die Gewinnung von Phalsäure und Benzoesäure steht, bleibt zu erwarten. Wenn man nämlich Naphtole mit Alkalien und Oxyd

<sup>1</sup> D. R.-P. 118567. — <sup>2</sup> D. R.-P. 19484.

<sup>3</sup> Franz. Brev. 313187 (1901).

ch Eisenoxyd, Bleioxyd, Mangansuperoxyd) auf über  $200^{\circ}$ . man Phtalsäure und Benzoesäure nebst geringen Mengen erhalten. In derselben Weise sollen sich nitrierte und sulfowies auch sonstige substituierte Derivate des Naphtalins (naphtalin, Naphtalinsulfosäuren, Naphtylamin oxydieren lassen.

### Kupfersulfat.

ckene Oxydation mit wasserfreiem Kupfervitriol führte BRÜHL<sup>1</sup> 7mol über. Eine Überführung des Menthols in Cymol war CKETT und WRIGHT bewerkstelligt worden, indem sie Menthol  $C_{10}H_{18}$  verwandelten, dieses in ein Bromid  $C_{10}H_{18}Br_4$ , und Destillation für sich und mit Natrium Cymol erhielten. Man liesen Übergang nicht als einfach und entscheidend für die Menthol selbst ein Hexahydrocymolabkömmling ist, bezeichnen, ischenprodukt,  $C_{10}H_{18}Br_4$ , insofern nicht etwa eine Molekular- $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_2$ , vorliegen sollte, ein paraffinischer Körper,  $C_nH_{2n+2}$ , und kein Hexamethylenabkömmling wäre. BRÜHL eigt, daß man das Menthol durch trockene Oxydation in der Cymol umwandeln kann, während durch Chromsäuremischung ch Permanganatlösung eine Oxymenthylsäure  $C_{10}H_{18}O_3$ , neben säure  $C_7H_{12}O_4$  (Isopropylbernsteinsäure?), und Fettsäuren ent-

gnetes Oxydationsmittel erwies sich ihm wasserfreies Kupfer- it man dasselbe mit Menthol während einiger Stunden im Ein- lf  $250-280^{\circ}$ , so entweicht beim Öffnen des Rohrs Schwefel- imen, und Kupferoxyd mit einem Öle durchtränkt bleibt zurück.

des angewandten Sulfats gering, so wird sogar die entstehende are noch weiter reduziert, so daß Schwefelwasserstoff und r gebildet werden. Wegen des bei diesen Oxydationen auf- ken Druckes ist es ratsam, die Beschickungen der Röhren nicht ehmen. Bei Anwendung von mehr als 5 g Menthol treten ge- losionen ein. Das Öl erwies sich alsdann als Cymol.

erhielt er es,<sup>2</sup> als er Menthen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf ziemlich glatt aus diesen.

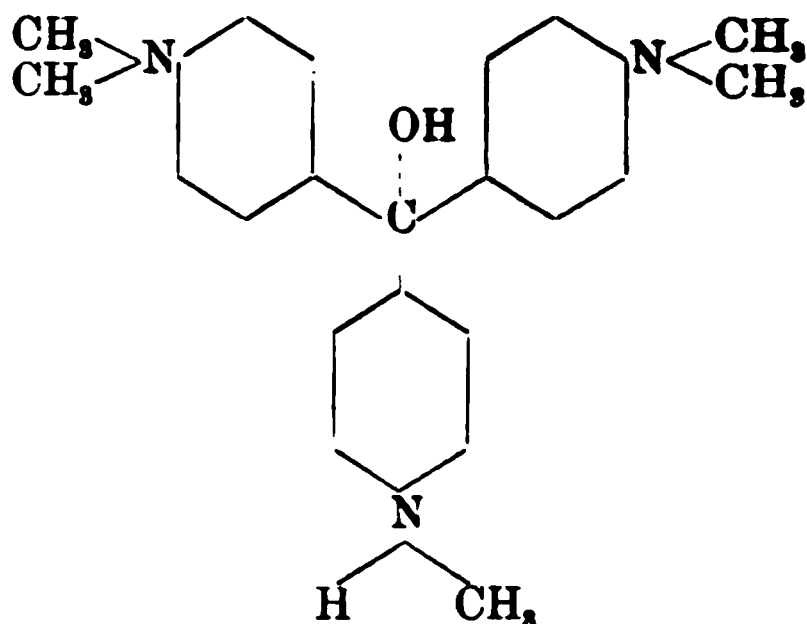


NIKOFF<sup>3</sup> wählte diese Methode, um die Heptanaphtensäure  $C_7H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ COOH \end{smallmatrix}$ , die dem kaukasischen Petroleum ent- in die Benzolreihe gehörig zu erweisen. Er erhitze dazu 1 g htensäure mit einem Überschufs von entwässertem Kupfervitriol lzenen Rohre auf  $290^{\circ}$ . Die Oxydation geht langsam vor sich zen muß 40 Stunden lang dauern. Der Rohrinhalt wurde mit etwas Schwefelsäure destilliert, das Übergegangene mit Soda nd abgedampft. Nach dem Ansäuern zieht daraus Petroläther re aus. Sie wurde nach der Sublimation in charakteristischen

Krystallen erhalten. Die Quantität war aber sehr gering und die Bestimmung genügend. Unter vier Versuchen gelang nur einer. ist diese Oxydation für Konstitutionsbestimmungen sehr gut und kommt aber als Darstellungsmethode für Oxydationsprodukte wohl in Betracht.

ERLENMEYER<sup>1</sup> dient das Kupfervitriol als Oxydationsmittel, wobei er es durch Zugabe von viel Kochsalz mehr von Kupferchlorid zur Wirkung zu bringen sucht. Dazu werden Dimethylanilin, 170 Teile Diphenylamin, 50 Teile Essigsäure (50 100 Teile Kupfervitriol und 2500 Teile Kochsalz gut gemischt. Die Mischung wird sodann auf Blechen ausgebreitet oder in einem geeigneten Gefäß, in welchem der Luft Zutritt gestattet, 24 Stunden bei 60—80° erhitzt. Die Farbstoffmasse werden dann zuerst die Natriumsalze mit Wasser gewaschen. Hierauf wird sie mit Salzsäure ausgezogen, und der Farbstoff durch Umlösen aus Alkohol gereinigt.

In ähnlicher Weise wird Methylviolett, welches der Hauptbestandteil das Chlorhydrat der Leukobase des Pentamethylpararosanilins ist,



dargestellt. Dazu wird möglichst reines Dimethylanilin behufs Verteilung mit viel trockenem Kochsalz oder Kreide,<sup>2</sup> ca. 50% Kupfervitriol und ca. 20% flüssigem (kresolhaltigem) Phenol 8—1 auf 50—60° erhitzt. Das Phenol wirkt vermutlich durch Übertragung von Sauerstoff (Chloranil) sauerstoffübertragend.

### Kupfersuperoxyd.

Vielleicht ist für Oxydationen bei niedriger und höherer Temperatur das Kupfersuperoxyd  $\text{CuO}_2$  durch direktes Zumischen verwendbar. Es ist von THÉNARD dargestellt, hat es KRÜSS<sup>3</sup> genauer untersucht. Es ist in feuchtem Zustande bei einer Temperatur von über +6° leicht zerfällt, also schon bei sehr niedriger Temperatur Sauerstoff abgibt. Aber im trockenen Zustande ist es sehr beständig, verändert sich 10 Stunden auf 170° nicht und zerfällt erst bei 180° in Kupferoxyd und Sauerstoff.

<sup>1</sup> D. R.-P. 30357. — <sup>2</sup> D. R.-P. 32829. — <sup>3</sup> B. 17. 2595.

! es also Oxydationen leichter als zugemischtes Bleioxyd oder  
xyd bewirken, und mag in manchen Fällen diesen vorzuziehen sein.

### Luft und Sauerstoff.

ht oxydierbare Substanzen durch den Sauerstoffgehalt der Luft  
auerstoff<sup>1</sup> selbst oxydiert werden, kann nicht wundernehmen.  
och von der Gasanalyse her, daß Pyrogallol so leicht von ihm  
, daß man ihn mit dessen Hilfe quantitativ aus Gasgemischen  
in.

ksamkeit von Luft und Sauerstoff kann durch Überträger sehr  
l. Dieses tritt z. B. ein, wenn man der zu oxydierenden Flüssig-  
warz zusetzt, was DAVY 1820 zuerst konstatierte. Platinschwarz  
atalytischer Kraft stellt man nach LOEW<sup>2</sup> in folgender Art dar:  
hlorid werden mit Wasser zu 50—60 ccm Flüssigkeit gelöst,  
ccm eines 40—45prozentigen Formaldehyds gemischt, und dieser  
rden allmählich und unter guter Kühlung 50 g Ätznatron, gelöst  
Gewicht Wasser, zugefügt. Der größte Teil des Metalls wird  
hieden. Filtriert man nach 12 Stunden an der Saugpumpe ab,  
gelbliche Lösung durchs Filter, die beim Kochen noch etwas  
eidet. Wenn aber der größte Teil der Salze (Natriumchlorid  
formiat) ausgewaschen ist, so läuft eine tiefschwarze Flüssigkeit  
on dem äußerst fein verteilten Schlamm sich etwas zu lösen  
n unterbricht deshalb das Auswaschen, bis ein sich in dem  
stellender Oxydationsprozeß beendet ist, worauf das Filtrat farblos  
abgesaugte schwarze Schlamm beginnt nämlich, noch feucht auf  
ald lebhaft Sauerstoff zu absorbieren, und unter mehrere Stunden  
Geräusch brechen an vielen Stellen kleine Gasblasen hervor.  
ien Schlamm wird während dieser Zeit eine lockere poröse Masse,  
ur Entfernung jeder Spur Natriumchlorid — auf dessen Schäd-  
DÖBEREINER speziell hingewiesen hat — gewaschen, dann ab-  
über Schwefelsäure getrocknet.

als reines fein verteiltes Platin stellt sich platinierter Asbest.  
onszwecke stellt man ihn nach WEIDEL<sup>3</sup> durch inniges Ver-  
100 g Asbest mit 80 g Platinschwarz dar. Nach TISCHTSCHENKO<sup>4</sup>  
nicht zu viel Platin enthalten und von grauer, nicht schwarzer  
d LUNGE<sup>5</sup> giebt schon an, daß das für die Gewinnung von Schwefel-  
SO<sub>3</sub> aus schwefliger Säure und Sauerstoff SO<sub>2</sub> + O in der

BAUMANN (*Zeitschr. angew. Chem.* 1890. 79) entwickelt man Sauerstoff in  
aus dem KIPPSchen Apparat: Die mittlere Kugel füllt man fast ganz  
sen Stücken möglichst hochprozentigen Braunsteins. Um sein Hinunter-  
ndern, bringt man vor dem Einfüllen in die Kugel einen Kautschuk-  
langfaserigem Asbest bedeckt wird. Die zur Entwicklung dienende  
ält man, indem man in 1 Liter des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds  
n allmählich 150 ccm Schwefelsäure einträgt. Nach BLAU (*M. Ch.* 13.  
t man völlig stickstofffreien Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und  
omat.

289. — <sup>3</sup> *M. Ch.* 8. 121. — <sup>4</sup> *B.* 20. R. 704.

*lustrie*, Braunschweig 1879 1. 601.

Technik verwendete Material nur 8<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Platin enthält. Vielleicht ist **ZULKOWSKI** und **LEPEZ**<sup>1</sup> empfohlene platiniierte Quarz noch besser.

**STRECKER**<sup>2</sup> oxydierte den Zimtalkohol zum Zimtaldehyd



indem er Platinschwarz, welches auf einem flachen Glase ausgebreitet mit in der Wärme der Hand geschmolzenem Zimtalkohol übergoss, die Gemenge dem Zutritt der Luft aussetzte. Sehr bald verdrängt der Aldehyd den des Alkohols, und nach einigen Tagen ist die Umwandlung in der Hauptsache vollzogen. Den Aldehyd isolierte er dann in der Form seiner Bisulfitverbindung.

**GRIMAU**<sup>3</sup> oxydierte auf diese Art Glycerin und kam zu einer Lösung reduzierenden Flüssigkeit, hatte also, wie die späteren Arbeiten von **FISCHER** und **TAFEL** zeigen, auf diese Art das Glycerinaldehyd oxydiert. Auch **DEMOLE** und **DÜRR** haben nach dieser Methode Oxydationsversuche gemacht.<sup>4</sup>

(Gestattet sei hier anzufügen, daß auch andere gasförmige Substanzen in Gegenwart von Platinschwarz erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen, wie schon **DEBUS**<sup>5</sup> mit, daß Blausäure und Wasserstoff



über Platinschwarz geleitet, Methylamin liefern.)

Von weiteren indifferenten Stoffen wird das Zinnoxid<sup>6</sup> empfohlen, dessen Gegenwart soll die oxydierende Einwirkung von im Wasser gelöstem Sauerstoff in der Luft eine ganz besonders große sein.

Auch gelöste Salze wirken bei dieser Art der Oxydation beschleunigend auf die Reaktion. **L. MEYER**<sup>7</sup> studierte diese an der Geschwindigkeit der Oxydation, welche durch die im siedenden Wasserbade stehenden Lösungen von Sauerstoffgas geleitetes Sauerstoffgas die Überführung von schwefligsaurem Gas, das zeitig durch die Lösung geleitet wurde, in Schwefelsäure veranlaßte. Am wirksamsten von allen untersuchten Salzen erwies sich ihm Manganosulfat. 2,404 g  $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  in 200 ccm Wasser gelöst, lieferten in 20 Litern, lieferten in 4 Stunden sechsmal so viel neugebildeter Schwefelsäure als das Salz enthielt, also 5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1  $\text{H}_2\text{S}$ . Ähnlich kräftig wirkte Manganchlorür, das unter entsprechenden Bedingungen (MnCl<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O = 197,4 in 20 Litern) in gleicher Zeit 4,3  $\text{H}_2\text{S}$  oxydierte. Doch wird für organische Substanzen die Oxydation in Gegenwart eines festen Überträgers weit mehr angewendet.

Am wirksamsten scheint sich wiederum nach **LOEWS**<sup>8</sup> Versuchen ein Kupferoxydammoniak zu erweisen. Namentlich stickstoffhaltige Substanzen, welche diesem Reagens zugesetzt werden, erleiden beim darauf folgenden Schütteln mit Luft weitgehende Veränderungen. So wurde 1 g Eocollin mit der zur Bildung der neutralen Salze nötigen Menge Kalilauge und mit 100 ccm Kupferoxydammoniak mehrere Tage unter gelinder

<sup>1</sup> M. Ch. 5. 538. — <sup>2</sup> Ann. 93. 370. — <sup>3</sup> B. Par. 45. 481.

<sup>4</sup> B. 11. 1302. — <sup>5</sup> Ann. 128. 200. — <sup>6</sup> D. R.-P. 73078. — <sup>7</sup> B. 11. 1302.

<sup>8</sup> J. pr. Ch. 2. 18. 300.

öfters erneuter Luft geschüttelt, die eingeeengte Flüssigkeit mit nahezu neutralisiert (eine saure Reaktion muß wegen sich stets auf das sorgfältigste vermieden werden) und nach dem Trockne mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm Harnstoff und eine Menge Oxalsäure auf. Amidoessigsäure und Amidobernstein vom Reagens unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure

<sup>1</sup> empfiehlt ebenfalls bei der Gewinnung eines Thioninfarbstoffs, der Oxydation mit Luft in einer alkalischen Lösung bildet, dieser überschüssigem Ammoniak gelöstes Kupfersulfat zuzusetzen, was die Reaktion wesentlich beschleunigt.

Die wichtigste Luftoxydation ist aber ohne Zweifel die des Methylformaldehyd, dessen Gewinnung nur auf diesem Wege möglich ist, sich die Großindustrie ihm zugewandt, und er leicht zugänglich ist, hat er ja für theoretische und praktische Zwecke eine ungeahnte Wichtigkeit erlangt. Er ist nur in Lösungen von etwa 40% zu haben, weil die wässrige Lösung 45% von ihm enthalten, bereits Paraformaldehyd<sup>2</sup> ab-

gefahren ist diese Oxydation von HOFMANN.<sup>3</sup> Er leitete Methylformaldehyd mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale. Hierbei erfolgte eine flammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehyd statt, der in Wasser kondensiert wird. TOLLENS<sup>4</sup> hat zuerst die Apparate für den Versuch konstruiert. Von LOEW<sup>5</sup> rührte dann die Angabe her, daß weit besser oxydiert Kupferdraht wirken sollte. Statt der früher benutzten, höchstens 3 1/2% haltenden Destillate brachte er es zu solchen mit 10prozentigem Aldehydgehalt. Auf diese Art können übrigens nicht nur Alkohole, sondern auch Äther, Ester und Kohlenwasserstoffe, in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd; Äthylamin giebt Acetaldehyd. Nach WALTERS<sup>6</sup> Versuchen sollten sich außer beim Methylformaldehyd auf diesem Wege der partiellen Verbrennung bei keinem sonstigen Körper brauchbare Oxydationsprodukte in irgendwie erwähnenswerter Menge erhalten lassen. So sind auch bei der Oxydation des Methans im Jahre 1900 eigentlich nur Kohlensäure und Wasser erhalten worden, davon, daß OTTO, der Methan mit Luft durch einen Ozonisator Formaldehyddämpfe bekam, und COQUILLON beim Verbrennen mit genügender Menge Luft in Gegenwart von Platin Ameisensäure oder Methylalkohol oder Formaldehyd nachweisen zu können. GLOCK<sup>7</sup> hat gezeigt, daß letzteres aber nur an der gewählten Kontaksubstanz zu erhalten ist man nämlich durch eine auf dunkle Rotglut (ca. 600°) erhitzte Substanz, die sich körniges, durch Reduktion von Kupferoxyd erhaltenes findet, eine Mischung gleicher Raumteile von Methan und Luft, das Reaktionsprodukt, leitet es durch Wasser, und wiederholt den Versuch unter erneutem Luftzusatz so oft, bis alles Methan aus der Mischung

<sup>1</sup> -P. 7556. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1889. 1089. — <sup>3</sup> Ann. 145. 358.  
<sup>4</sup> B. 917. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 33. 323. — <sup>6</sup> J. pr. Ch. 2. 51. 107.  
<sup>7</sup> -P. 109014.

verschwunden ist, so können aus dem Waschwasser Methylalkohol und aldehyd gewonnen werden. In ähnlicher Weise reagiert bei gleichbehandlung Äthan<sup>1</sup> und liefert Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure.

TOLLENS<sup>2</sup> hat einige Monate nach Löws Mitteilungen gezeigt, daß bei Beibehaltung des Platins mit Hilfe von angewärmtem Methylalkohol durch den man die Luft leitet, in seinem neuen Apparate<sup>3</sup> 30—40proz. Formaldehydlösungen literweise in kurzer Zeit darstellen kann, wenn Aldehyd dann leicht zugänglich wurde.

GLASER<sup>4</sup> hat das Diphenyldiacetylen, jene so merkwürdige Verbindung, die jetzt aus dem Phenylacetylenkupfer durch Kaliumferricyanid (nicht erhalten wird, zuerst so dargestellt, daß er diese Kupferverbindung in alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark schüttelte, wobei Kupferoxyd und Diphenyldiacetylen oxydiert wurde.

MICHAELIS und LAMPE<sup>5</sup> teilen mit, daß, wenn man etwas Phenylpyrazolidin auf ein Uhrglas bringt, es nach einigen Stunden in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Phenylpyrazolin übergegangen ist.

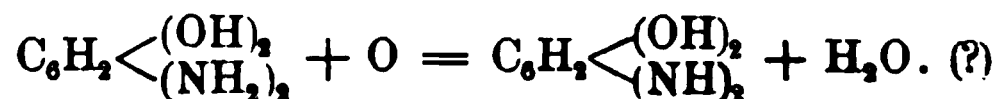
Amidoverbindungen verschiedenster Art lassen sich durch den Sauerstoff in der Kälte oxydieren. So sollen diejenigen Amidonaphthole, die die Hydroxyl- und Amidogruppe in der Ortho- oder Parastellung haben, in alkalischer Lösung leicht durch den Sauerstoff der Luft zu Farbstoffen oxydiert werden.

MÜLLER löste 10 g salzsaures Triamidobenzol mit ca. 18 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser, erwärmte die Lösung schwach und leitete 3 Stunden Sauerstoffgas hindurch. Nach der Gleichung



hatte sich wahrscheinlich Triamidophenazin gebildet.

TYPKE<sup>7</sup> erhielt beim Einleiten von Luft in eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von salzsaurem Diaminoresorcin Dünimonsäure



BANDROWSKYS<sup>8</sup> oxydierte so in mäßig verdünnten Lösungen salzsaures Paraphenylendiamin und Paraamidophenol. Bei ersterem verlief die Reaktion nach der Gleichung



und war die Ausbeute fast quantitativ. Viel schneller kam er allerdings zu seinen Zielen, wenn er Sauerstoffgas durch die Lösung leitete, oder bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

Eine alkalische Lösung von Methylamidoorscin oxydiert sich nach RICH<sup>9</sup> leicht an der Luft (oder mit Wasserstoffsuperoxyd) zu einem

<sup>1</sup> D. R.-P. 109015. — <sup>2</sup> B. 19. 2133.

<sup>3</sup> Abgebildet in „Landwirtschaftliche Versuchsstationen“ 29. 355.

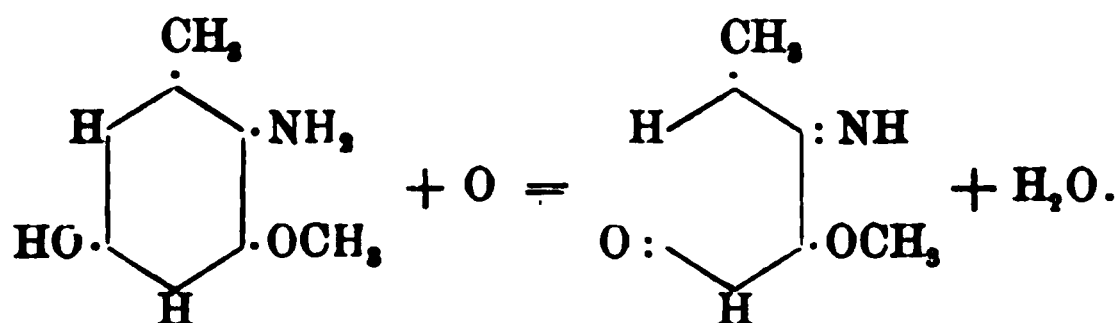
<sup>4</sup> Ann. 154. 150. — <sup>5</sup> B. 24. 3739. — <sup>6</sup> B. 26. 1279. — <sup>7</sup> B. 14. 185.

<sup>8</sup> M. Ch. 10. 124. — <sup>9</sup> B. 30. 1107.

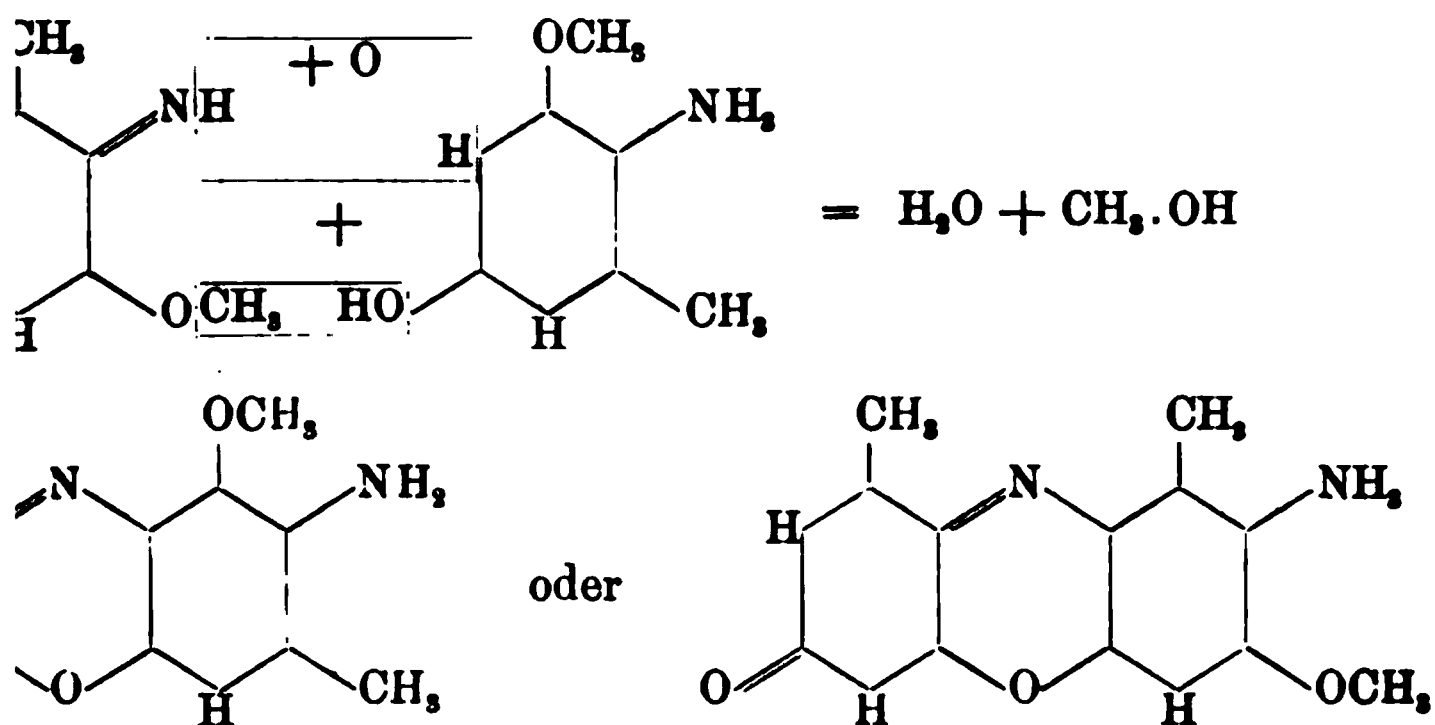


salzsaures Methylamidoorcine wurde in 350 ccm Wasser gelöst, mit 30 g Ätzkali in 150 g Wasser zugemischt und so lange bei starker Luft durch die Flüssigkeit geleitet, bis eine filtrierte Probe sich oxydierte. Nach ein bis zwei Tagen war die Oxydation der Flüssigkeit von einem roten Niederschlage breiartig erfüllt. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel Benzol extrahiert. Aus 35 g trockenem salzsauren Methylamidoorcine waren 10 g des neuen Körpers entstanden. Die Analyse stimmte auf die Formel

die Formel richtig war, so mußten zwei Moleküle Methylamidoorcine zur Oxydation zusammengetreten sein. Ein Kohlenstoffatom durch das Durchleiten von Luft bei Zimmeroxydation worden sein sollte, war von vornherein sehr unwahrscheinlich. Man sieht die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammengetretens zweier Moleküle Methylamidoorcine durch Oxydation, so hat der Reaktionsverlauf viel Wahrscheinlichkeit, bei dem nicht die Annahme der Chinonsauerstoffe gebundenen Imidgruppen, sondern dieser reaktionsfähige Körper nur als ein Zwischenstadium angesehen wird. Oxydiert sich ein Molekül Methylamidoorcine zu dem entsprechenden:



reagiert nun mit einem Molekül unveränderten Methylamidoorcine unter der Wirkung von Sauerstoff derart, daß das Imidwasserstoffatom des intakten Moleküls aboxydiert wird. Gleiches geschieht unter Orthokondensation Methylalkohol ab:

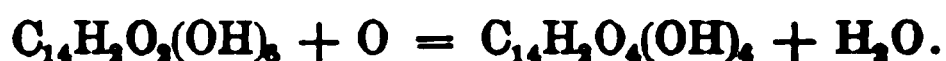


Auf diese Weise ein Phenoxazinderivat entstehen, dessen Nachweis geführt worden ist.

Anthrachinon, das durch Oxydation aus Anthrachinon mit in Gegenwart von Borsäure bei hoher Temperatur entsteht,

kann merkwürdigerweise in Gegenwart von Alkali in der Kälte weiteroxydiert werden.

100 kg einer 10prozentigen Paste von Hexaoxyanthrachinen<sup>1</sup> dazu in 100 Litern Wasser und 12,5 kg Natronlauge von 34° B. Leitet man sodann durch die Lösung einen kräftigen Luftstrom, so fällt Natriumsalz des Oxydichinons in Form von blauen Flocken fast quantitativ aus.



Durch Abfiltrieren dieses Natriumsalzes, Aufschlämmen mit Wasser, Ansäuern in der Kälte erhält man das freie Dichinon in Gestalt eines letzten Niederschlages, der wiederum abfiltriert und kalt ausgewaschen.

Nach MONGOLFIER<sup>2</sup> erhält man die Camphinsäure so, daß man eine siedende Lösung von Camphernatrium (100 g Campher, 12 g Natrium) in 300 g Xylol etwa 25 Liter Luft leitet. Nebenbei bildet sich Camphersäure.

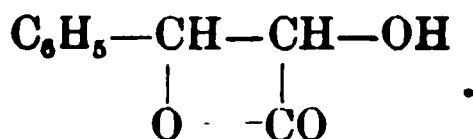
Daß die Oxydationswirkung nicht immer von der angewandten Menge unabhängig ist, ersehen wir aus folgendem. Sättigt man Gallussäure<sup>3</sup> alle Hydroxyle durch Natronlauge oder wendet einen Überschuß dieser an, so färbt sich die Lösung bekanntlich sofort braungelb. Ist gegen die Menge des Alkalis eine geringere oder wendet man Alkali an, so tritt eine olivengrüne Färbung ein, und bei passender Leitung Oxydation gelangt man zum Galloflavin, einem wertvollen gelben Farbstoff. Dazu löst man 5 Teile Gallussäure in 80 Teilen Alkohol von 94%, 100 Teilen Wasser. Die auf 5—10° abgekühlte Lösung wird dann mit 17 Teilen Kalilauge von 30° B. langsam und unter gutem Umrühren mischt, und bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wobei sich das Kaliumsalz der neuen Farbstoff allmählich abscheidet.

### Natriumhypobromit.

GLASER<sup>4</sup> hat angegeben, daß bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Zimtsäure neben viel Harz und Bromstyrol ein krystallisierter breiiger Körper in Spuren entsteht. Die Reaktion verläuft indessen wesentlich anders bei successiver Einwirkung von unterbromiger Säure (wie in Bromlauge mit einer schwachen Säure, z. B. Borsäure, erhalten wird) auf Zimtsäure. Die Säure geht hierbei nach der Gleichung



in einen Körper über, den ERDMANN<sup>5</sup> als  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$  bezeichnet

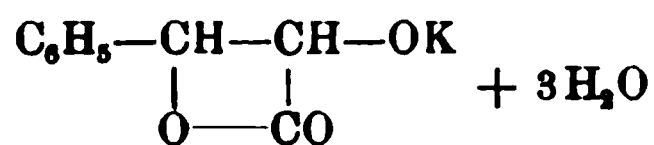


Zu seiner Darstellung werden 150 Teile Zimtsäure mit 1500 Wasser unter Zugabe von 70 Raumteilen 50prozentiger Kalilauge bei

<sup>1</sup> D. R.-P. 68113. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 5. 14. 70. — <sup>3</sup> D. R.-P. 37934.

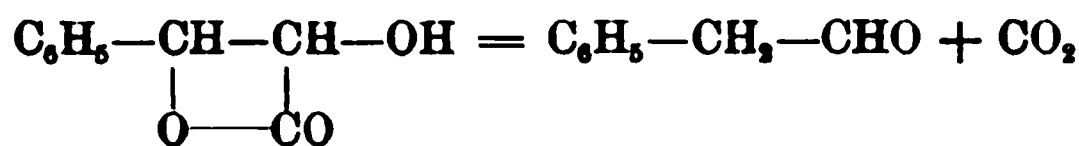
<sup>4</sup> Ann. 147. 83 (1868). — <sup>5</sup> D. R.-P. 107228.

eingedampft und bis zum Erkalten gerührt. Dann bereitet konzentrierte Bromlauge, indem man 200 Raumteile kohlensäurehaltige Kalilauge mit 200 Teilen gestossenem Eis versetzt und unter und guter äußerer Kühlung 70 Raumteile Brom in dünnem Strom läßt. Zum Schluß giebt man der fast farb- und geruchlos gewordenen Mischung noch 20 Raumteile zu, damit sie sicher kein freies Brom mehr enthält. Nun wird der erkaltete Brei von zimtsaurem Kalium mit 1500 Teilen gewässert und 200 Teile krystallisierte Borsäure zugesetzt, worauf der Zugabe die Bromlauge samt dem ausgeschiedenen Bromsalz unter Umrühren läßt. Alles geht in Lösung. Die fast klare borsäurehaltige Flüssigkeit, in welcher nur noch Eisstücke herumschwimmen, muß nachher noch starke Bleichkraft zeigen, wenn man einen Tropfen davon auf blaues Papier bringt. Jetzt giebt man portionsweise im Laufe einer Stunde 50prozentige Kalilauge zu, worauf die entstehende Trübung durch einen Niederschlag, der aus dem Kaliumsalz



besteht. Aus ihm scheidet verdünnte Schwefelsäure bei 0° das freie zimmtsaure Kalium ab.

Man zerlegt das Lakton für sich oder mit Wasserdämpfen,<sup>1</sup> so zerfällt es nach der Gleichung



in Phenylacetaldehyd und Kohlensäure, der in der Parfümerie Verwendung findet. Der Aldehyd hatte vorher nur LIPP<sup>2</sup> mit ganz schlechter Ausbeute aus Phenylchlormilchsäure erhalten.

### Natriumhypochlorit.

Natriumhypochlorit, dessen Lösung man durch Zugabe einer Natriumhypochloritlösung zu einer gut bereiteten Chlorkalkaufschwemmung und nachherige Filtration (siehe beim Chlorkalk als Chlorierungsmittel) erhält, findet in der Industrie vielleicht weniger Verwendung, als es verdient. Dazu kommt noch mit Unrecht die Furcht beitragen, daß die erhaltenen Körper ausfallen können.

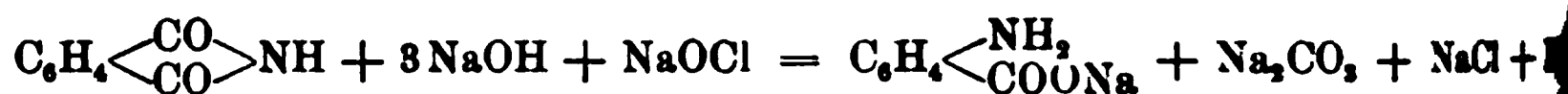
Wichtig ist diese Oxydation eine der Grundlagen der Synthese des Anilins, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik ausführt, wie wir von HOFMANN wissen. Die auf Seite 827 wiedergegebenen Untersuchungen HOFMANNs über die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide ergaben, daß die Säureamide unter Austritt von Kohlensäure in Amine übergehen. HOFMANN und VAN DORP<sup>3</sup> fanden später, daß auch Kaliumhypo-

<sup>2</sup> 107229 (1899). — <sup>3</sup> B. 16. 1286 (1883).

*des trav. chim. des Pays-Bas* 8. 173.

bromit aus diesen Säureamiden Amine bildet, und fanden weiter, daß Säureimide eine ganz ähnliche Umsetzung erleiden. So führten sie  $\beta$ -Amidopropionsäure über. Entsprechend bildet sich nun Anthranilsäure aus Phtalimid, und zwar geschieht dieses, wenn man 1 Mol. Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien, wie KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub> und Wasser mit 1 Mol. eines unterchlorigsauren oder bromigsauren Salzes zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden läßt und dann erwärmt. Man kann auch nach ursprünglich von HOFMANN für Amide der Monokarbonsäuren angegebenes Verfahren 1 Mol. Phtalimid mit 1 Mol. Brom übergießen und dann flüssiges Alkali langsam zufügen und schließlich erwärmen.

Alle diese Reaktionen lassen sich im Grunde genommen auf eine Reaktion zurückführen, welche bei Anwendung von Natronlauge und Natriumhypochlorit durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

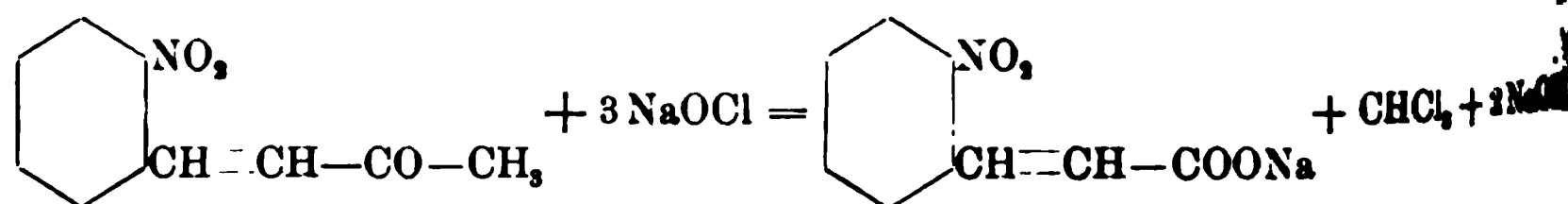


Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist stets darauf zu achten, daß man im Verhältnis zum Phtalimid das unterchlorigsaure Natrium genau nach den durch die Gleichung bedingten Mengenverhältnissen anwendet, und daß mindestens so viel Alkali genommen wird, als die Gleichung ergibt.

Gute Ausbeuten werden daher bei Einhaltung folgender Bedingungen erhalten: 1 Teil fein verteiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit 2 Teilen Ätznatron in 7 Teilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Teile einer auf 5,06 % NaOCl-Gehalt eingestellten Natriumhypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°, bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Überschuss an Essigsäure hinzu, wodurch sich ein großer Teil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtriert und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmäßig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet.

In wie merkwürdiger Weise eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium auf kompliziertere Ketone oxydierend, unter Fortnahme eines Kohlenstoffatoms wirkt, sehen wir aus folgendem.

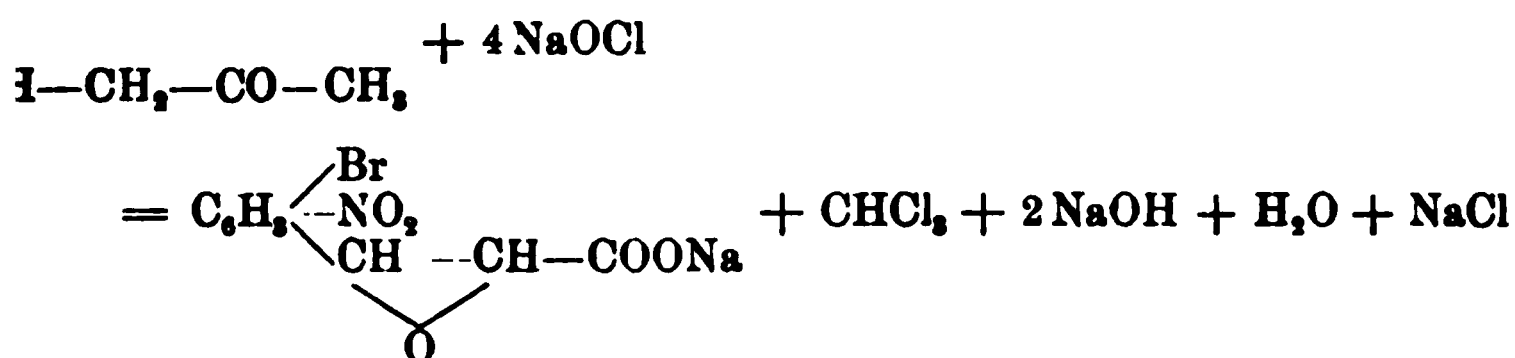
Erwärmt man z. B. 20 Teile Orthonitrobenzylidenaceton mit 800 Teilen einer 3prozentigen wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, so verschwindet sich in der Flüssigkeit keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läßt, man erhält man nach der Gleichung



<sup>1</sup> D. R.-P. 55 988 (1890).

rer Ausbeute Orthonitrozimtsäure.<sup>1</sup> Sobald sich die durch die ausgedrückte Umwandlung in die Nitrozimtsäure vollzogen hat, las gebildete Chloroform von der Flüssigkeit, versetzt diese mit Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Nitrozimtsäure durch Filtrieren.

W. und GERNSHEIM<sup>2</sup> gaben zu 500 ccm einer auf 70—80° erwärmten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium 5 g feingepulvertes Nitro-3-milchsäuremethylester



ten stark um. Dabei geht es unter Chloroformentwicklung in raschem Abkühlen und Filtrieren fügt man zum goldgelben effigen Säure, worauf sich bald das Oxydationsprodukt, die Nitro-3-milchsäure, in Krystallen abscheidet. Ihren Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther.

Man, die Reaktion an sich giebt zur Entstehung von Natronlauge, und so bewährt sich denn hier ein Zusatz derselben von vornherein, damit die durch Oxydation entstehende Säure nicht unterchlorige macht, welche Nebenwirkungen verursachen würde. Weiter sehen wir nachfolgenden, daß man das Oxydationsmittel auch zu heissen lassen kann.

Um p-Dinitrodibenzylsulfosäure zu kommen, sollen nämlich zu 12 kg p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium in 50 Liter heißem Wasser einer 2% HOCl enthaltenden Natriumhypochloritlösung Natronlauge von 40° B. zugegeben werden, worauf man die auf 70° erwärmt. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz der p-Dibenzylsulfosäure<sup>3</sup> aus.

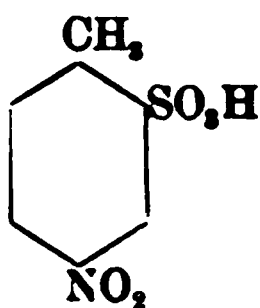
Das Patent<sup>4</sup> hieß es aber anfänglich, die Oxydation vollziehen bei Verwendung konzentrierter Natriumhypochloritlösung in kleinen Mengen Ätznatron, welche die technisch dargestellte Lösung an und für sich zu enthalten pflegen. Bei der großen Löslichkeit der Salze der Säure pflegt das dinitrostilbendisulfonam direkt aus der Reaktionsflüssigkeit fast chemisch rein auszufallen. Arbeitet man mit sehr verdünnter Hypochloritlösung oder in Gegenwart viel Alkali mit einer ungenügenden Menge von ihr, so entstehen Abkömmlinge der Nitrotoluolsulfosäure. Später<sup>5</sup> wurde auch empfohlen, daß man 200 g paranitrotoluolsulfosaures Natrium in 2 Litern 80° heißem Wasser löst, unter Umschütteln 100 ccm von 30% hinzusetzt und dann sofort 234 ccm Natrium-

P. 21162. — <sup>2</sup> Ann. 284. 147. — <sup>3</sup> Franz. Brev. 269466.  
P. 106961. — <sup>5</sup> D. R.-P. 113514.

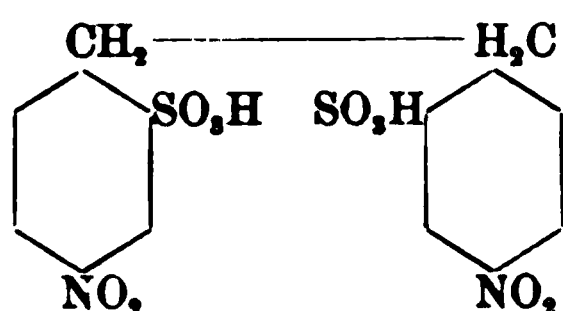
hypochloritlösung, welche 14% aktives Chlor enthält, bis zum Vorwalten des Chlors zugefügt. Hierauf wird bis zur schwachen sauren Reaktion mit Salzsäure neutralisiert und das dinitrostilbendisulfosaure Natrium-Kochsalz abgeschieden.

Hieraus ersehen wir, daß das Natriumhypochlorit auch zur Verknüpfung zweier Moleküle zu einem Doppelmolekül dienen kann, und zwar in der gewöhnlichen Weise, nämlich durch Herausnahme von je einem Wasserstoffatom aus 2 Methylgruppen der Seitenkette. Dieser Vorgang ist hinsichtlich des im Patent genannten Säure besonders genau von GREEN und WILKINSON beschrieben worden. Sie äußern sich über die hier vorliegenden Verhältnisse folgendermaßen:

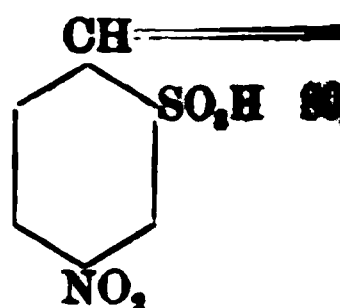
Die außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher p-Nitrotoluol



in p p-Dinitrodibenzylsulfosäure



und in p p-Dinitrostilbensulfosäure



durch intramolekulare Oxydation der Methylgruppe auf Kosten der Stoffe der Nitrogruppe übergeführt wird, liefs es möglich erscheinen Wasserstoffherausnahme durch Anwendung äußerer Oxydationsmittel in wässriger Lösung (schon durch Kochen mit Alkali allein tritt Kondensation ganz schlechter Ausbeute ein, was lange bekannt war) vorzunehmen. Annahme bestätigten die Versuche und zeigten, daß man je nach den Bedingungen der Oxydation und den Reaktionsbedingungen entweder Dinitrodibenzylsulfosäure oder Dinitrostilbensulfosäure erhalten kann.

Weiter sei daran erinnert, daß uns bekannt ist (siehe Seite 88) die Dinitrostilbensulfosäure durch Kaliumpermanganat zu p-Nitrobenzylsulfosäure oxydiert wird, wobei eine sehr merkwürdige indirekte Umwandlung einer Methyl- in eine Aldehydgruppe vorliegt.

Die besten Bedingungen nun für die Bildung der Dinitrodibenzylsulfosäure sind eine nicht zu hohe Temperatur und ein großer Überschuß an Natronlauge, worin die einmal gebildete Dinitrodibenzylsulfosäure löslich ist, so daß sie vor weiterer Oxydation geschützt bleibt. Die Bedingungen für die Gewinnung von Dinitrostilbensulfosäure sind eine höhere Temperatur und ein Ueberschuß von saurem Natron über die theoretisch nötige Menge.

Um zur p p-Dinitrodibenzyl-oo-disulfosäure zu kommen, werden p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in einem Liter warmem Wasser gelöst;

<sup>1</sup> B. 30. 3097.

0% NaOH) zugefügt und während die Temperatur auf 40—50° lebhaft gerührt wird, läßt man 220 ccm einer Lösung von reinem Natrium (7% aktives Chlor enthaltend) langsam zufließen, um eine Färbung durch geeignete Regulierung des Zuflusses vermeiden ist.

Wenn alles unterchlorigsaure Natrium hinzugefügt ist, wird das Rühren mit dem Gemisch von Zeit zu Zeit mit Jodstärkepapier geprüft. Sobald eine ganz schwache Jodreaktion bemerkbar ist, also vor dem Verschwinden derselben, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit kaltem Wasser verdünnt, das schwerlösliche Natriumsalz abfiltriert und mit Salzlösung gewaschen.

Wenn das Gemisch in Wasser und Einfließenlassen einer Permanganatlösung gelöst wird, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer geringen Menge Dinitrostilbendisulfosäure durch Zerstörung derselben befreit. Nach Filtrieren des gebildeten Braunsteins wird das Filtrat mit Salzlösung ausgewaschen, das Natriumsalz abfiltriert, in kochendem Wasser gelöst und mit einem Überschuss von Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen fällt die freie Sulfosäure aus.

Um pp-Dinitrostilben-oo-disulfosäure zu bekommen, werden 100 g cyansaures Natrium in 2 Litern warmem Wasser gelöst und nur 20% Natronlauge, aber 500 ccm einer Natriumhypochlorit-Lösung (7% aktivem Chlor) zugefügt. Darauf wird bis zum fast völligen Verschwinden des Natriumhypochlorits auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen fällt das Natriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure aus. Sollte noch Dinitrodibenzylidisulfosäure beigemischt sein, so wird sie noch weiteroxydiert.

RYCHLER<sup>1</sup> läßt sich die Oxydation des Cyankaliums KCN zu Kalium KCNO, die man nicht gerade bequem durch Schmelzen ausführen kann, wobei man als Ausgangsmaterial bekanntlich Kalium als Ferrocyanid zu benutzen pflegt, auf dem besten Wege weit vorteilhafter mit Natriumhypochlorit als mit dem kaliumsalzigen Permanganat ausführen. Einer wässrigen Lösung von Kalium wird in kleinen Portionen unter Umschütteln eine verdünnte Natriumhypochlorit-Lösung, welche genau 5,72 g NaOCl enthält, zugefügt. Man erhält einen stechenden Geruch, vermutlich von einer Chlorverbindung herrührend. Will man nicht auf cyansaures Kalium, das auskochen mit 80prozentigem Alkohol gewinnen kann, sondern Harnstoff hinarbeiten, so setzt man, nachdem derselbe verschwunden ist, etwa 10 g Ammoniumsulfat zu, erhitzt zum Sieden und dampft ein. Die Masse wird mit 94prozentigem Alkohol ausgezogen und die Lösung wieder eingedampft. Der Rückstand besteht ungefähr zur Hälfte aus Harnstoff, zur anderen Hälfte aus Chloriden. Die Ausbeute beträgt 37,5% der theoretischen. — Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Cyanamid wurde auch Harnstoff gewonnen, doch nur 37,5% der Menge.

Nach mitgeteilten, größtenteils neueren Erfahrungen geht die Brauch-



barkeit des Natriumhypochlorits als Oxydationsmittel für die verschiedenartigsten Zwecke hinreichend hervor.

### Natriumpyrochromat.

Das Natriumpyrochromat hat vor dem Kaliumpyrochromat — w 1 Teil etwa 10 Teile Wasser von 20° zu seiner Lösung erfordert — großen Vorzug, schon in 2—3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich zu sein und kann deshalb in Lösung angewandt werden, da die zu oxydierenden Flüssigkeiten allzusehr verdünnt werden.

Weiter kommt hinzu, daß es in Eisessig löslich ist, so daß man an Stelle der weit teureren Chromsäure eine Lösung von Natriumpyrochromat in Eisessig verwenden kann.

Der Wassergehalt des käuflichen Salzes schwankt. Über die wasserhaltige Hydrate des Salzes hat TRAUBE<sup>1</sup> ausführliches mitgeteilt. Infolgedessen ist auch der Gehalt des käuflichen Salzes an Chromsäure nicht konstant, muß also, wenn nicht Farbenercheinungen bei der Oxydation ein Urteil abgeben, ob die zugesetzte Menge genügend ist, analytisch bestimmt werden.

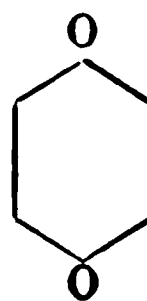
Solche Gehaltsbestimmung führt man nach KISSLING<sup>2</sup> durch Titration mit Ferroammonsulfatlösung unter Anwendung des Tüpfelverfahrens mit Kaliumcyanid als Indikator aus. Der Gehalt pflegt von 88—92% an  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu schwanken, doch kommt auch solches mit nur 84% vor.

Die Konzentration des Oxydationsgemisches wählt man für gewöhnlich der für das Kaliumbichromat angegebenen entsprechend. Man befindet sich oft in der Lage, der zu oxydierenden Mischung die Schwefelsäure in beliebiger Menge zusetzen zu können, weil diese darunter leiden würde. Man giebt man meistens nur die von ihr zum Freimachen der Chromsäure nötige Menge zur Lösung des Natriumbichromats, und benutzt man ein Chromsäuregemisch.

#### Das Anilin



oxydiert man zu Chinon



nach NIETZKI<sup>3</sup> anstatt mittels des früher von ihm eingeführten Kaliumbichromats<sup>4</sup> mittels des Natriumsalzes folgendermaßen:

Zu einem Gemisch von 1 Teil Anilin, 25 Teilen Wasser und 8 Teilen Schwefelsäure wird eine konzentrierte Lösung von Natriumpyrochromat unter guter Kühlung allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich bald grün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz. Nach fernerm Zusetzen verschwindet der vorhandene Niederschlag zum größten Teil, und man erhält jetzt eine trübe braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon

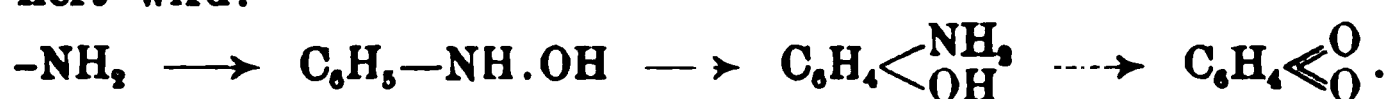
<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krystallographie 22. 139. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1891. 374. — <sup>3</sup> B. 1

<sup>4</sup> Ann. 215. 127.

suspendiert ist. Letzteres läßt sich durch weiteren Chromatzusatz oxydieren.

die Temperatur des Oxydationsgemisches für die Chinondarstellung auf 5—10° gehalten wurde, konnte NIETZKI Ausbeuten bis zu rohem Hydrochinon erzielen. Später aber hat SCHNITER<sup>1</sup> durch Abänderung die Ausbeute noch weiter zu steigern vermocht. Er veränderte das Oxydationsmittel, als welches ihm allerdings Kaliumpyrochromat in zwei Abschnitten und fügte, nachdem das erste Drittel einwirkte, die letzten zwei Drittel erst nach 12—24stündigem Stehen zu. Er erhielt er aus 20 g Anilin 19 g Chinon, also etwa 86% der theoretischen Menge. So ist nunmehr das Chinon, für welches die chemischen Industrie bevor es NIETZKI aus Anilin darstellen lehrte, einen Preis verdiente, der dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kam,<sup>2</sup> mit Leichtgläubigen Mengen zugänglich.

14 Jahre nach Auffindung dieses Verfahrens hat BAMBERGER<sup>3</sup> eine chemische Erklärung gegeben. Anilin geht bei der Oxydation im ersten Schritt in Phenylhydroxylamin über, welches sich sogleich zu p-Amidophenol umlagert, das dann einerseits unter Abspaltung der Amidogruppe zu Chinon umgewandelt wird:



Chinon krystallisiert man nach HESSE<sup>4</sup> am besten aus Petroläther. SARAUF<sup>5</sup> soll man die gesättigte heiße Petrolätherlösung nach dem Erkalten nicht völlig erkalten lassen, da sonst auch weniger reine Substanz fällt, sondern die noch warme Mutterlauge von den schon bei gekühlter Flüssigkeit in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chinonnadeln abfiltrieren. Das direkte Ausschütteln des Chinons aus dem Oxydationsgemisch geht nicht, weil sich dabei leicht eine Emulsion bildet, kaum ausführbar. Deshalb zieht man lieber das Chinon in der Flüssigkeit hernach zu Hydrochinon, aus der filtrierten Flüssigkeit dann leicht mit Äther ausschütteln läßt. Dazu genügt genügend lange schwefligsaures Gas durch dieselbe, oder setzt man die Flüssigkeit Natriumbisulfitlösung zu. Das Hydrochinon löst man möglichst wenig Wasser, fügt auf 1 Teil des ersteren etwa 2 Teile Salzsäure zu und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung mit Kaliumpyrochromatlösung, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinon in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert es direkt ab und wäscht den Rest mit Äther aus. Ausbeute an Chinon aus Hydrochinon

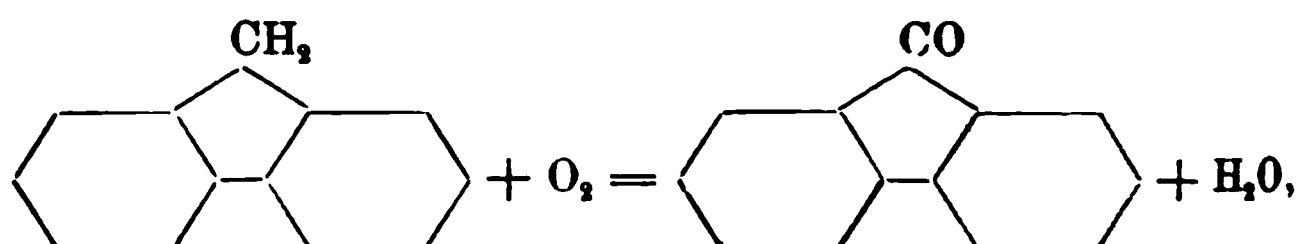
CLARK<sup>6</sup> später angegeben hat, soll es bequemer sein, 5 Teile Hydrochinon mit 6 Teilen gepulvertem Braunstein, 21 Teilen Wasser und 7 Teilen Salzsäure zu versetzen und durch das Gemisch sogleich Wasserdampf zu blasen, bis das Chinon mit übernimmt.

Kaliumpyrochromat (Seite 874) lernten wir schon eine Methode zur industriellen Gewinnung der Naphtalsäure aus Acenaphten kennen. Auch ist es trotz dem das Natriumpyrochromat vorzuziehen, weil die Oxydation sich

<sup>1</sup> O. 2288. — <sup>2</sup> B. 10. 1934. — <sup>3</sup> B. 31. 1523. — <sup>4</sup> Ann. 200. 240. — <sup>5</sup> 209. 99. — <sup>6</sup> Am. Ch. 14. 555.

mit ihm viel schneller vollenden läßt und ein reineres Produkt liefert. Ausbeuten sind nur wenig geringer: 28—29 g Säureanhydrid aus 25 g Fluorenwasserstoff. Es ist aber nach GRÄBE und GFELLER<sup>1</sup> erforderlich, sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird. Acenaphten werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 80° fügt man anfangs sehr allmählich Rühren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumpyrochromat hinzu, und zwar mit der Vorsicht, daß die Temperatur nur bis 85° ansteigt. Läßt die Reaktion nach, so giebt man das Pyrochromat schneller zu, und schließlich auf dem Wasserbade, und mit den erwähnten Mengen sind Operationen in einer Stunde ungefähr vollendet. Man erhitzt nun noch 20 min im Ölbade am Rückflusskühler, worauf man den Kolbeninhalt in Wasser gießt und den körnigen Niederschlag an der Pumpe absaugt. Erwärmen mit 400 ccm Natronlauge von 5% Gehalt löst er sich in Wasser. Ein merklicher Rückstand (unangegriffenes Ausgangsmaterial) wäre in gleicher Weise nochmals zu oxydieren.

Um das Fluoren zu Fluorenon zu oxydieren



haben GRÄBE und RATEANU<sup>2</sup> zuerst den Kohlenwasserstoff mit Kaliumpyrochromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt, doch ist so seine ständige Umwandlung in Fluorenon schwer durchzuführen. Bei der Darstellung ist es deshalb unbedingt bequemer in Eisessiglösung zu arbeiten und an Stelle von Kaliumpyrochromat Natriumpyrochromat zu verwenden. 100 g Fluoren, 300 g grob zerstossenes Natriumpyrochromat und 375 g Eisessig werden in diesem Falle unter Rückfluß 2½—3 Stunden im Ölbad erhalten. Beim späteren Eingießen in Wasser scheidet sich das Fluoren ab, das man am besten durch Destillation reinigt. Ausbeute 90 g, 108 g der Theorie.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten dialkylierter oder dibenzylierter Amine gegenüber Oxydationsmitteln.<sup>3</sup> Durch dieselben wird der eine Alkyl- oder Benzylrest nach der Gleichung



als Aldehyd abgespalten. Man trägt z. B. 27,3 Teile Dibenzylanilin oder äquivalente Menge von Dibenzyltoluidin oder Dibenzylxyloidin in einen absteigendem Kühler versehenen Gefäß in 300 Teile Schwefelsäure von 18° ein. Hierauf läßt man, während ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wird, eine Lösung von 40 Teilen Natriumbichromat in 200 ccm Wasser allmählich zufließen, worauf der entstehende Benzaldehyd mit Wasserdampf übergeht. Auf demselben Wege gelangt man zum Nitrobenzaldehyd u. s. w. (siehe auch beim Eisenchlorid).

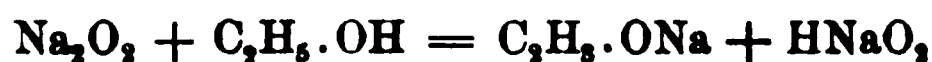
<sup>1</sup> B. 25. 653. — <sup>2</sup> Ann. 279. 258. — <sup>3</sup> D. R.-P. 110173.

### Natriumsuperchromat.

Natriumsuperchromat, das mit Hilfe von Natriumsuperoxyd<sup>1</sup> jetzt tellbar ist, ein brauchbares Oxydationsmittel abgibt, ist noch ht.

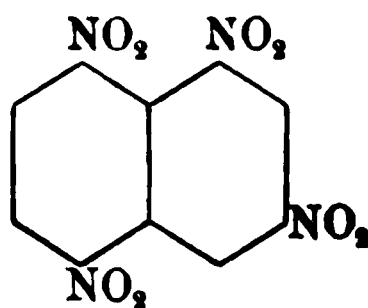
### Natriumsuperoxyd.

BLECK<sup>2</sup> sollte Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen dieses in alkoholischen Lösungen als Oxydationsmittel gute sprechen. Äther wird dagegen von Natriumsuperoxyd entflammt. dann aber gezeigt, daß Alkohol und Natriumsuperoxyd auf ein- ken und den nach der Gleichung



, ebenfalls vielleicht für Oxydationen brauchbarer Körper  $\text{HNaO}_2$ , ryd genannt, liefern.

hat das Tetranitronaphtalin



rsäure zu p-Dinitrophthalsäure oxydiert. Als er dann in Rücksicht merische Bestimmungen den Versuch kontrollieren, und jede nitrie- ung bei der Oxydation ausschließen wollte, gaben ihm Perman-

Chromsäure kein günstiges Resultat, dagegen erhielt er mittels peroxyd das gleiche Oxydationsprodukt. Dazu wurden 5 g des fein itroproduktes in einem Liter Wasser suspendiert und unter Um- z gepulverters Natriumsuperoxyd zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt rot. Man kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, läßt erkalten mit Salzsäure an, filtriert von etwas unzersetztem Produkt ab und

Trockne ein. Nachdem der Rückstand mit Benzol ausgekocht nit Äther extrahiert, der Rückstand der ätherischen Lösung in öst und mit Bariumacetat erhitzt. Aus dem Bariumsalz wurde isoliert, die sich also wieder als p-Dinitrophthalsäure erwies.

LANN und VANINO<sup>5</sup> fanden es bei ihrer Darstellung von Säure- 1 (siehe auch beim Bariumsuperoxyd) vorteilhaft, nicht unmittelbar stoffsuperoxyd, sondern von dem schön krystallisierten Natrium- ydrat, wahrscheinlich  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auszugehen, welches man durch einer möglichst säurefreien, ca. 10prozentigen Wasserstoffsuperoxyd- die berechnete Menge einer Auflösung von Natrium in 40 Teile hält. Es bildet weiße hexagonale Täfelchen, welche leicht ver-

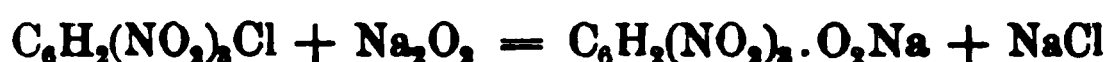
Ch. 2. 48. 70. — <sup>2</sup> B. 27. 1053. — <sup>3</sup> B. 27. 2299. — <sup>4</sup> B. 28. 378. . 1511.

wittern, Kohlensäure aus der Luft absorbieren und sich ohne Erhitzen oder Gasentwicklung in Wasser lösen.

Wird das Hydrat in der 6—10fachen Menge Wasser oder besser prozentigen Natriumacetatlösung aufgenommen und mit der äquivalenten Menge Phtalylchlorid unter Wasserkühlung geschüttelt, so entsteht ein weißer, pulveriger Niederschlag, welcher nach 10—15 Minuten abgeseiht, zuerst vollkommen mit Wasser, dann gründlich mit Alkohol und endlich Äther gewaschen wird. Das zurückbleibende weiße Pulver, dessen

ca. 15% der Theorie beträgt, ist reines Phtalylsuperoxyd  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$

Wie VOSWINKEL<sup>1</sup> gefunden hat, verhält sich das Natrium-<sup>2</sup>superoxyd höchst merkwürdig gegenüber Pikrylchlorid, indem es nicht oxydierend zerstörend einwirkt, sondern sich mit ihm nach der Gleichung

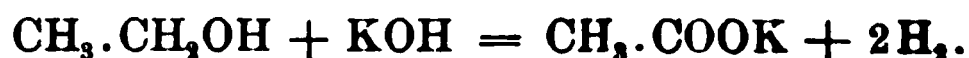


umsetzt. Löst man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kochgefäß Natriumsuperoxyd in 200 Litern Wasser, giebt hierzu 15,9 kg gepulvertes Pikrylchlorid, und erhitzt, bis das Pikrylchlorid in Lösung gegangen ist, etwa 3 Stunden erfordert, so hat das Ganze eine tiefbraune Farbe angenommen. Beim Stehen scheidet sich alsdann das Trinitrophenylnatriumsuperoxyd in beständigen Krystallen ab. Die Verbindung ist natürlich sehr empfindlich. Die Lösung des Salzes ist vielleicht ein brauchbares Oxydationsmittel für andere Stoffe, indem die oxydierende Kraft des Natriumsuperoxyds teilweise gebrochen ist.

### Natronkalk.

Nachdem DUMAS und STAS auf rein theoretischem Wege<sup>3</sup> zu dem Ergebnis gekommen waren, daß Alkohol unter dem Einfluß von Sauerstoff sich des Sauerstoffes des Wassers bemächtigen muß, um Essigsäure zu bilden, fanden sie als geeignetstes Alkali für diesen Zweck den von ihnen dargestellten Natronkalk, den sie so bereiteten, daß sie gleiche Teile von Rotglühen erhitzten Kaliumhydroxyds und gepulverten Ätzkalkes mischten. Dieses heiß zubereitete Gemisch wird nach dem Erkalten sehr hart und pulverisiert sich dann pulverisieren.

Begießt man ein solches Gemenge mit absolutem Alkohol, so verdunstet es sich sogleich mit ihm. Seinen Überschuss verjagt man im Wasserbad. Es hat dann einen festen, aus Kalk, Kali und Alkohol bestehenden Rückstand. Erwärmt man diesen unter Luftabschluß im Glasrohr, so tritt ohne Zersetzung oder Schwärzung reichliche Gasentwicklung ein, welches Gas Wasserstoff ist, während aus dem Rückstand die Essigsäure durch stärkere Alkalien abgeschieden werden kann.



BRODIE kam mit Hilfe des Verfahrens vom Cerylalkohol zur Cerylsäure und vom Myricylalkohol zur Melissinsäure.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> D.R.-P. 96855. — <sup>2</sup> Ann. 35. 133. — <sup>3</sup> Ann. 71. 149.

hat dann eine quantitative Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole auf dieser Oxydationsmethode gegründet. Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols mit Salzsäure entwickelten Wasserstoffes ist natürlich abhängig von dem Molekulargewicht des ersteren; bei gleicher absoluter Menge wird also der Alkohol mit dem kleineren Molekulargewicht eine geringere Wasserstoffmenge liefern, als der mit dem größeren Molekulargewicht. Da nun Alkohole und Aldehyde beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure entwickeln, kann man zugleich auf diese Art entscheiden, ob ein hochsiedender Körper, bei dem die gewöhnlich brauchbaren Unterscheidungsversuche nicht anwendbar sind, in diese oder jene Reihe gehört.

LIEBERMANN<sup>2</sup> hat sich auf diese Art Aufschluß über den Kohlenstoffgehalt verschaffen wollen, doch verlief die Oxydation auf diesem Wege unregelmäßig, während er mittels einer Lösung von Chromsäure zu einer wohl charakterisierten Säure kam.

### Nitrobenzol und andere Nitrokörper.

Nitrobenzol als Oxydationsmittel ist durch den COUPIERSchen Prozeß allgemein bekannt geworden. Von der Arsensäure wissen wir, daß sie den großen Übelstand mit sich, daß das erhaltene Fuchsin technisch nicht völlig zu vermeidenden Gehalt an Arsen sehr giftig ist, wie daß die Fabriken mit dem Entfernen ihrer Arsenrückstände große Mühe haben. Als daher COUPIER zeigte, daß auch der Sauerstoff-Nitrogruppe zur Oxydation von toluidinhaltigen Anilinen für die Fuchsinherstellung brauchbar ist, ging man allgemein zu diesem Oxydationsmittel über, so teilte BRÜNING<sup>3</sup> mit, daß er seit Oktober 1872 sein Fuchsin mit dieser Säure bereite.

usbeute an Fuchsin sollte damals<sup>4</sup> 38—40% (Nitrobenzol aufgerechnet) betragen. Der Rest von 60—70% sollte in wasserunlösliche Körper umgewandelt werden.

Im COUPIERSchen Prozeß soll eine Mischung von Anilin und Nitrobenzol und -toluol unter Zusatz von etwas Salzsäure nebst 10% Eisenchlorür auf 180—190° erhitzt werden. Das Eisenchlorür instigiert die Reaktion außerordentlich, es ist hier geradezu eine Art Katalysator.

Die günstige Wirkung des Eisenchlorürs bei derartigen Reaktionen ist von anderer Art von O. FISCHER<sup>5</sup> für die Rosanilindarstellung angegeben worden. Auch er faßt den Vorgang so auf, daß das Eisenchlorür im Prozeß zugleich reduzierend und oxydierend, d. h. also den Sauerstoff überträgt.

Paranitrodiamidotriphenylmethan liefert nämlich bei der Reduktion Anilin, welches durch Oxydation in Rosanilin übergeführt werden

223. 269. — <sup>2</sup> B. 20. 962. — <sup>3</sup> B. 6. 25. — <sup>4</sup> D. R.-P. 2983. P. 16750.

kann. Anstatt aber die Nitroleukobase in getrennten Operationen zu reduzieren und dann zu oxydieren, führt er dieselbe in einem Prozess in Rosanilin über. Zu dem Zwecke erhitzt er einen Teil Paranitrotriphenylmethan mit 2 Teilen festen Eisenchlorürs unter Umrühren auf 160—180° so lange, bis eine homogene bronzeglänzende Schmelze entstanden ist. Sie wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und das gelöste Eisen nunmehr abgeschieden. Das Eisenchlorür wirkt somit reduzierend auf die Nitrogruppe und gleichzeitig Sauerstoff übertragend auf die Methangruppe. Die Bildung des Rosanilins erfolgt nach der Gleichung



Die gleiche Reaktion läßt sich nach ihm bei den Homologen des Diamidotriphenylmethans und auch mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin ausführen.

Bei der Arsensäureoxydation (Seite 802) erfuhren wir auch bereits die Gründe für die günstige Wirkung des Zusatzes von methylschwefelsaurem Natrium bei der Fuchsin-schmelze, indem sie die Ausbeute außerordentlich verbessert. Die Oxydation kann man, wie schon dort angegeben, auch mit Nitrobenzol<sup>1</sup> oder seinen Homologen ausführen. Dazu erhitzt man 150 kg o-Toluidin, 200 kg salzsaures o-Toluidin, 50 kg methylschwefelsaures Natrium, 150 kg o-Nitrotoluol oder Nitrobenzol und 20 kg Eisenfeilspäne 30–40 Stunden auf 120° C. Die Farbstoffbildung beginnt erst nach 24 Stunden. Nach ihrer Beendigung erfolgt die Aufarbeitung wie beim Arsensäureverfahren.

Auch hier kann man aus dem früher angegebenen Grunde in geschlossenen Gefäße an Stelle des methylschwefelsauren Natrium freien Methylalkohol verwenden, wodurch sich das Arbeiten folgendermaßen gestaltet: In geschlossenen Gefäße werden 150 kg salzsaures o-Toluidin, 30 kg o-Toluidin, 10 kg Eisenfeilspäne, 60 kg o-Nitrotoluol, 15 kg Methylalkohol zuerst 10 Stunden auf 100°, dann weitere 4 Stunden auf 120° und schließlich 2 Stunden auf 140° erhitzt. Auch hier ist die Schmelze in der Wärme flüssig. Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Toluidins und Nitrotoluols wird das Fuchsin aus dem Destillationsrückstand mit heißem Wasser ausgezogen und durch Umlösen gereinigt.

Die Amidophenyltartronsäure<sup>3</sup>  $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{(COOH)}_2 \end{smallmatrix}$  soll sich besonders brauchbar zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten erweisen, wenn man ein Gemenge der Amidophenyltartronsäure bzw. deren Alkali mit primären, sekundären oder tertiären aromatischen Basen, welche zur Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen geeignet sind und den salzsauren Rückständen dieser Basen der Oxydation unterwirft. Als Oxydationsmittel wird Nitrobenzol<sup>4</sup> empfohlen, und besonders leicht und glatt gelingt die Farbstoffbildung bei Anwendung von primären Aminen. Diese Synthesen sollen wesentlich niedriger Temperatur als die bekannten Fuchsinprozesse verlaufen und nur außerordentlich geringe Fabrikationsrückstände geben. Man

<sup>1</sup> D. R.-P. 67128. — <sup>2</sup> D. R.-P. 68464. — <sup>3</sup> D. R.-P. 112174.

<sup>4</sup> D. R.-P. 120465.



Herstellung von Parafuchsin 13,4 Teile saures amidophenyltartron-  
 am mit einer Mischung von 40 Teilen Anilin, 30 Teilen Nitro-  
 teile Salzsäure von 10 Volumprozent und 30 Teilen Eisenchlorür  
 adigem Rühren während 6—7 Stunden auf 110—130°. Die  
 de halb feste Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen,  
 asige Anilin und Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und  
 ösung heiß von den Harzen filtriert. Das aus dieser Lösung  
 ausgesalzene salzsaure Parafuchsin ist rein. Nimmt man statt  
 Anilin 20 Teile Anilin und 20 Teile o-Toluidin, so erhält man  
 r Ausbeute und Reinheit salzsaures Fuchsin. Bei Anwendung  
 n und o-Nitrotoluol kommt man zum Neufuchsin u. s. w.

Die Oxydationswirkung des Nitrobenzols nicht nur im Fuchsin-  
 endbar ist, ersehen wir aus folgendem:

Man nimmt ein Gemenge von 35 kg salzsaurem Paraphenylendiamin,  
 raphenylendiamin, 25 kg Nitrobenzol<sup>1</sup> und 2 kg Eisenchlorür in  
 ernen Rührkessel auf ca. 170°, worauf die Temperatur von selbst  
 15° steigt, so bildet sich unter Wasser- und Ammoniakabspaltung  
 Farbstoff. Zeigt das Fallen des Thermometers das beginnende  
 aktion an, so erhält man durch weitere Wärmezufuhr die Schmelze  
 Stunden auf 190°.

Anwendung des Nitrobenzols in der Chinolinsynthese nach SKRAUP  
 Seite 690 bekannt. Weiter können wir uns sagen, daß nicht  
 itrogruppe im Nitrobenzol für Oxydationszwecke in Anwesenheit  
 nheit von Lösungsmitteln brauchbar sein wird. So finden wir  
 i Temperaturen zwischen 200 und 300° brauchbar<sup>2</sup> angegeben  
 l, Nitronaphtalin, die 3 Nitraniline, Nitrodiphenylamin, Nitro-  
 rinsäure, Dinitro-,  $\alpha$ -naphtol, o- und p-Nitrochlor- und Nitrobrom-  
 robenzol, Dinitrodiphenylamin; b) Nitrosophenol, Nitrosodimethyl-  
 odiphenylamin. Daran schließen sich in jenem Patent folgende  
 hier ebenfalls mitgeteilt seien: c) Azobenzol, Amidoazobenzol,  
 luol, Azoxybenzol; d) Chinon, Thymochinon,  $\alpha$ -Naphtochinon,  
 inon, Dianilidochinonanilid, Anilidooxychinonanilid, Anilidonaphto-  
 lonaphtochinonimid. Bemerkt sei, daß ein Teil dieser Oxydations-  
 explosiv ist.

Bei beabsichtigten Oxydationen hat das Nitrobenzol im Laboratorium  
 it. LELLMANN und GELLER<sup>3</sup> erhitzen 5 g Piperidin  $C_6H_{11}N$   
 trobenzol während 4 Stunden im Einschlußrohr auf 250—260°  
 so zum Pyridin  $C_5H_6N$ , doch war die Ausbeute nicht befriedigend.

Oben wir noch in Betracht zu ziehen, daß die Nitrogruppe aber  
 Sauerstoff in manchen Fällen ganz oder teilweise auf Atome des-

$$C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow Br \\ \nearrow Br \\ \searrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$$
 üls überträgt. So erhält man Dibromanthranilsäure  

$$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$$
 oluol und Brom. Hier wirkt also der Sauerstoff

<sup>1</sup> D. 44406. — <sup>2</sup> D. R.-P. 78852. — <sup>3</sup> B. 21. 1921.

auf die benachbarte Methylgruppe oxydierend. Das Entstehen von Nitrodibenzylsulfosäure aus Nitrotoluolsulfosäure durch ihr Erhitzen mit Alkalien haben wir schon beim Natriumhypochlorit erwähnt. Wir können aber aus dem dort mitgeteilten zugleich ersehen, daß man im allgemeinen weit besser thun wird, an Stelle dieser inneren Oxydation eine solche zugefügte Oxydationsmittel zu ermöglichen. Denn bei der Atomwirkung im Molekül werden sich, ganz abgesehen davon, daß die Sauerstoffzufuhr vielleicht an sich unzureichend ist, meist Nebenreaktionen aller Art einstellen, die bei äußerer Sauerstoffzufuhr weniger Neigung zeigen, in Erscheinung zu treten.

### Ozon.

Alle älteren Angaben über die Ozonwirkung lauten recht unklar und sind wenig geeignet, es als brauchbares Oxydationsmittel für organische Substanzen erscheinen zu lassen. Doch ist es nach den Ermittlungen der neueren Zeit imstande, den in der Seitenkette aromatischer Körper befindlichen  $C_6H_5$ , der eine Doppelbindung enthält, unter Bildung zweier Aldehyde zu oxydieren, was wohl zu genaueren Untersuchungen Veranlassung gegeben hat.

Über die aktivste Form des Sauerstoffes siehe Seite 279.

Beim Arbeiten mit Ozon ist große Vorsicht geboten, weil hierbei leicht von einer sonst kaum in dem Maße bekannten Neigung zu außerordentlich heftigen Explosionen erhalten werden können. So berichtet BERTHELOT<sup>1</sup> von einer außerordentlich explosiven Flüssigkeit, die er durch Einwirken von Ozon auf absoluten Äther erhielt. NENCKI und GIACOSA<sup>2</sup> haben auf demselben Wege auch Phenol, allerdings nur in Milligrammen, aus Benzol gewinnen können, und RENARD<sup>3</sup> giebt an, daß man, wenn man durch einige Centimeter reinsten Benzols (thiophenhaltiges giebt bereits andere Produkte) bei einer Temperatur unter  $10^0$  trockenes Ozon leitet, nach etwa 12 Stunden eine gelatinöse Masse erhält, die, nachdem ein Luftstrom alsdann den Rest des schuß an Benzol fortgenommen hat, reines Ozobenzol ist. Jede Spur Feuchtigkeit zersetzt es. Erhitzen, reiben oder stoßen bringen es zu heftiger Explosion. Seine Analyse wurde so ausgeführt, daß eine gewogene Probe durch eine gewogene Wassermenge zersetzt ward, worauf die Zersetzungsprodukte der Elementaranalyse unterworfen wurden, was zur Formel  $C_6H_4O_2$  führte.

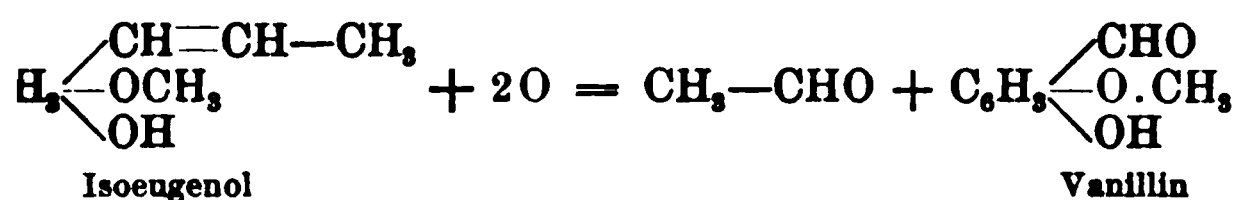
Schon ERDMANN<sup>4</sup> brachte unter eine Glasglocke eine kleine Schale mit Phosphor und Wasser, um die Luft zu ozonisieren, andererseits eine flache Schale mit Glasstückchen, die mit im Wasser zerrührtem Indigoblau gefärbt waren. Er erneuerte die Luft täglich und von Zeit zu Zeit die Schale des Phosphors und Indigoblau. Sehr bald fanden sich auf den Glasstückchen Krystalle des Isatins. Die Methode ist vielleicht unter Durchsicht der Luft für Probeversuche geeignet, um festzustellen, ob Ozon zu bestimmten Produkten führt.

OTTO und VERLEY<sup>5</sup> sind es, die im Jahre 1895 gefunden haben,

<sup>1</sup> Cr. 92. 895. — <sup>2</sup> Z. 4. 340. — <sup>3</sup> Cr. 120. 1177. — <sup>4</sup> J. pr. Ch. 1.

<sup>5</sup> D. R.-P. 97620.

isese Kohlenstoffverbindungen, und speziell auf jene mit Benzol-  
die Seitenkette  $C_3H_5$  enthalten, derart einwirkt, daß sie in  
dungen übergeführt werden. Die Seitenkette  $C_3H_5$  kann in  
en Formen also als  $CH=CH-CH_3$  oder  $CH_2-CH=CH_2$   
n. Zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol, die sich hier  
ichung



ste nach den bis dahin bekannten Oxydationsverfahren, die  
OH blockiert, d. h. mit einem Alkyl- bzw. Säurerest ver-  
en, um sie vor Oxydation zu schützen, wenn die Gruppe  $C_3H_5$   
Oxydationsmittel angegriffen werden sollte. Bei der Oxydation  
als mit Ozon wirkt aber dieses Agens vorzugsweise auf die Gruppe  
ist die Phenolgruppe unangegriffen.

z. B. 1 kg Isoeugenol in 5 kg Essigsäure und bringt die  
auf  $50^\circ$ , worauf man bei dieser Temperatur allmählich 1 kg Ozon  
igkeit treten läßt. Der durch die Einwirkung von Ozon auf Iso-  
ehende Acetaldehyd zieht mit dem nicht polymerisierten Sauerstoff,  
Ozon befand, ab. Das im Gefäß bleibende Vanillin wird, nach-  
säure im Vakuum abdestilliert ist, in Form der Bisulfitverbindung  
nso kann man Eugenol, Isosafrol u. s. w. oxydieren.

### Platinchlorid.

tinchlorid wird seiner Kostspieligkeit halber nur selten zu Oxy-  
vandt, ist aber hierzu brauchbar. Die Herstellung des Platin-  
Seite 479.

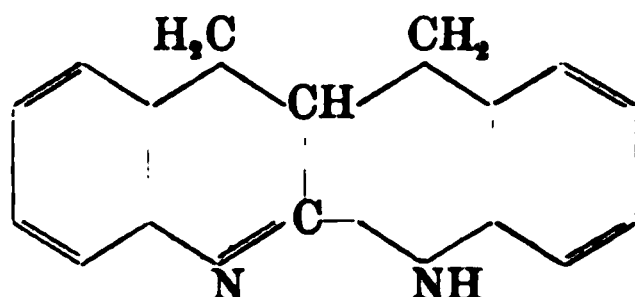
und WILHELM<sup>1</sup> lösten je 5 g Hydrastin in stark salzsäure-  
sser, versetzten die Lösung mit einem Überschuß an Platin-  
ochten 6 Stunden am Rückflußkühler. Allmählich färbte sich  
unkelrot. Nach Filtration von etwas metallischem Platin schieden  
kalten und dann weiter nach dem Eindampfen weiße Nadeln  
re und Krystalle eines Platindoppelsalzes aus, deren Trennung  
Äther zu bewerkstelligen ist. Das Doppelsalz erwies sich als  
atinchlorür  $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_2$ .

### Quecksilberacetat.

beracetat eignet sich nach TAFEL<sup>2</sup> für die Überführung von  
s Piperidins und Tetrahydrochinolins in die entsprechenden  
Chinolinabkömmlinge, also für stickstoffhaltige Ringkomplexe.  
etrahydrochinolin mit einer Lösung von ihm, im Rohr auf  $150^\circ$

erhitzt, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers glatt Chinolin (siehe beim Silberacetat).

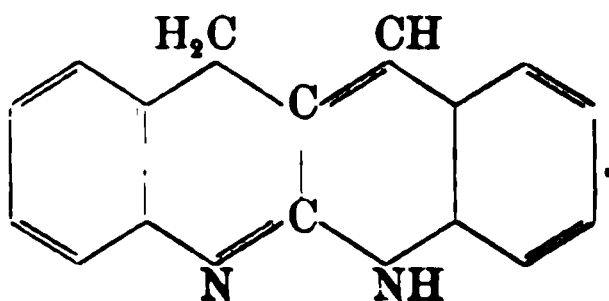
Auch für die Dehydrierung weit komplizierterer als der genannten dierten Ringe ist es brauchbar, und dabei ist es nicht einmal nötig, in schlußrohr zu arbeiten. So wirken nach REISSERT<sup>1</sup> die meisten Oxydationsmittel verhältnismäßig leicht auf das Tetrahydronaphtinolin



unter Bildung intensiv gelb gefärbter, sehr schwer in reinem Zustande in barer Produkte.

Nach vielfachen Versuchen erwies sich Quecksilberacetat auch hier das für den vorliegenden Zweck geeignetste Oxydationsmittel. In der wartung, aus dem Tetrahydronaphtinolin zu dem nicht hydrierten Körper gelangen, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, wie sie sich für Aboxydation von 4 Atomen Wasserstoff berechnen. Hieraus ergibt sich, daß, da nur der dihydrierte Körper erhalten wurde, ein Überschuss des dationsmittels zur Anwendung kam.

Je 5 g Tetrahydronaphtinolin wurden in Eisessig in der Hitze gelöst, diese Lösung 13,6 g Quecksilberoxydacetat eingetragen und am Rückkühler über freier Flamme erhitzt. Sehr bald scheiden sich die schwarzen Schuppen des Quecksilberoxydulacetats in der Flüssigkeit ab, jedoch verschwinden dieselben wieder und machen einem grauen Pulver Platz, welches sich bei der Untersuchung als Quecksilber erwies. Man kochte lange, bis eine mit Wasser verdünnte und nötigenfalls filtrierte Probe mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr giebt, also das gesamte Oxydationsmittel verbraucht ist, wobei hier jedenfalls Materialzerstörung eingetreten muß, fällt darauf vorsichtig mit Wasser, entfernt die ausfallenden schwarzen Massen und macht ammoniakalisch. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Beide Produkte, sowohl das beim Zusatz von Wasser gefallene Harz als auch der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag, werden gesondert mit Alkohol ausgekocht, heiß filtriert und eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit wenig Alkohol und Salzsäure mehrmals zur Trockne gebracht und das entstandene salzsaure Salz zweimal einige Male aus viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure und darauf ein Male aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das salzsaure Salz des Dihydronaphtinolins



<sup>1</sup> B. 27. 2257.

### Quecksilberchlorid.

berchlorid wird für die Darstellung von Fuchsinschmelzen als auch im Laboratorium von GOLDBERG<sup>1</sup> besonders empfohlen.

B. ein Gemenge von 1 Mol. Paratoluidin mit etwas mehr als mit der theoretischen Menge unseres Reagens während 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden auf 180—200° und erhielt dabei neben dem Fuchsin fast gar n amorphen Substanzen.

### Quecksilbernitrat.

lbernitrat ist von GERBER und KELLER<sup>2</sup> ebenfalls für die elze als Oxydationsmittel empfohlen worden.

### Quecksilberoxyd.

rotes wie gelbes Quecksilberoxyd finden als Oxydationsmittel

enwart von Alkali ist die Wirkung des roten Oxyds eine weit Dieses Verhalten erinnert ein wenig an das des Kupferoxyds, das in Gegenwart von Alkali allerdings in gelöster Form (FEHLINGSche recht brauchbares Oxydationsmittel ist, während sich hier die i einem ungelösten Oxyd geltend macht.

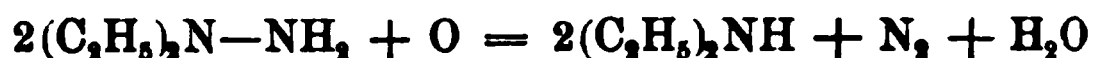
FEIN und HERZFELD<sup>3</sup> haben nämlich die Beobachtung gemacht, ässerige Lävuloselösung, welche mit rotem Quecksilberoxyd, ohne zu werden, zum Sieden erhitzt werden kann, sofort oxydiert wird, nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Lösung ge- Die rote Farbe des Quecksilberoxyds schlägt dann sofort in e des Oxyduls um. Man setzt bei diesem Verfahren passend rotes Oxyd und Barytwasser zu. Dabei wird die Lävulose tt zur Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert. HERZFELD<sup>4</sup> irt der Oxydation dann auch auf die Glukose übertragen und Glukonsäure erhalten.

HEFFTER<sup>5</sup> kann man diese Oxydation auch ohne Alkali durch- n man statt des roten gelbes Quecksilberoxyd anwendet. Er ich eine zehnprozentige Glukoselösung so lange mit gelbem Queck- bis nichts mehr reduziert wurde, worauf vom reduzierten Queck- Quecksilberoxydul heiß abfiltriert wurde. Beim Erkalten schieden le des Quecksilberoxydulsalzes der Glukonsäure in sehr befriedigen- e ab.

CHER<sup>6</sup> setzte zu einer kalten wässerigen Lösung des unsymmetri- ylhydrazins allmählich gelbes Quecksilberoxyd, bis dieses nicht ert wurde, wobei die Lösung sich unter Abscheidung eines Öles hes von den Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen

3553. — <sup>1</sup> J. B. 1860. 720. — <sup>2</sup> B. 18. 3354. — <sup>4</sup> Ann. 245. 27.  
1049. — <sup>6</sup> B. 11. 2209.

wurde. Nach dem Filtrieren wurde es den Quecksilberverbindungen Alkohol entzogen. Während nun das Diäthylhydrazin durch Fehling'sche Lösung grösstenteils nach der Gleichung



zu Diäthylamin und Stickstoff oxydiert worden war, hatte das schon der Kälte energisch wirkende gelbe Quecksilberoxyd es in das Tetrazon



übergeführt.

Ganz anders wie auf das unsymmetrische Diäthylhydrazin wirkt Quecksilberoxyd auf die isomere symmetrische Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$  ein. Während man erwarten sollte, dass auch hier der Verlauf derselbe sein wird

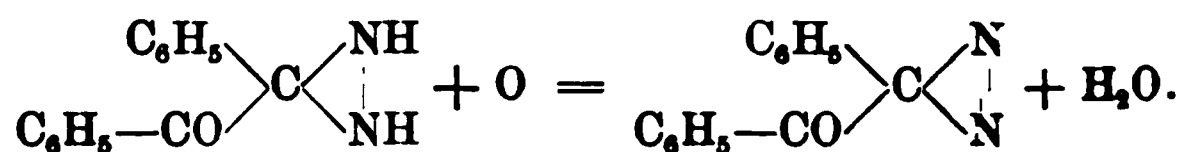


spielt sich statt dessen der Vorgang in der Hauptsache folgender Art ab

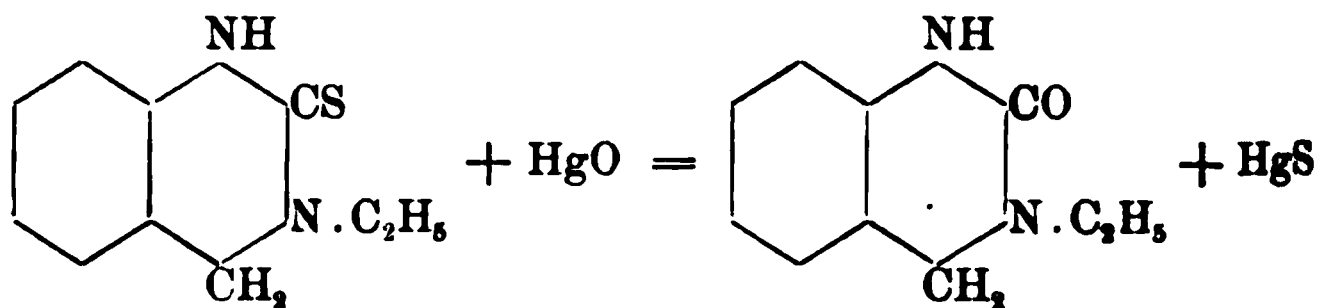


Diese Beobachtung rührt von HARRIES<sup>1</sup> her. Er trug in eine eingelegte wässrige Lösung der Base vorsichtig rotes Quecksilberoxyd (gelbes wird stürmisch) ein. Es wurde schnell reduziert und es entwickelten sich  $\text{N}_2$  und ein intensiver Geruch nach Quecksilberäthyl trat auf. Als eine Portion der filtrierten Lösung nicht mehr FEHLING'sche Flüssigkeit reduzierte, liess er mit dem Zusatz von Quecksilberoxyd auf, aber aus der Flüssigkeit liess sich kein bestimmtes Oxydationsprodukt isolieren.

CURTIUS erhielt Monoketazobenzil durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monohydrazobenzil beim Schütteln einer kalten Benzollösung letzteren mit ihm ausserordentlich leicht und in berechneter Menge.



BUSCH<sup>2</sup> verfuhr bei der Oxydation des Äthylthiotetrahydrochinazolin, dass er die Verbindung mit der etwa zehnfachen Menge Alkohol und einem Überschuss an frischgefälltem



Quecksilberoxyd 3 Stunden lang im Rohr auf  $120^\circ$  erhitzt. Vom Ende des Rohrs wurde heiss abfiltriert, und beim Stehen im Exsiccator schieden sich Krystalle von Äthylketotetrahydrochinazolin. Was hier als Oxydation nennt, ist somit eigentlich ein Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel. Während Quecksilberacetat unter diesen Bedingungen die

<sup>1</sup> B. 27. 2281. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 51. 134.

al dehydriert hätte, hat hier Quecksilberoxyd also in völlig anderem  
kt.

### Salpetersäure.

Salpetersäure, mit ihren reichlich 76% Sauerstoff, ist ein sehr  
s Oxydationsmittel. Wie die CARIUSSche Methode der Schwefel-  
g zeigt, kann man mit ihr sogar im Einschlussrohr bei hoher  
r jede organische Verbindung völlig verbrennen. Nun handelt es  
darum, sie in richtiger Weise anzuwenden, um Zwischenprodukte  
ommen. Weiter ist natürlich zu beachten, daß sie auf ringförmige  
lexe nitrierend wirkt.

#### a) Allgemeines.

nächstliegende Form der Milderung ihrer Wirkung ist ihre Ver-  
Mit verdünnter Salpetersäure muß man aber häufig sehr lange  
genügende Oxydationswirkungen zu erzielen. Sie ist aber nach  
nungen von KRAFFT<sup>1</sup> durchaus nicht immer die richtigste Form  
ng, sondern man thut nach ihm weit besser, bei der starken  
eiben, dafür aber die Temperatur des Oxydationsgemisches sehr  
halten.

er äußerte er sich im Jahre 1889 so:

tionen mit Salpetersäure werden in herkömmlicher Weise meistens  
ltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger ver-  
lpetersäure und in der Regel auch mit einem großen Überschufs  
lationsmittels ausgeführt; die Folge hiervon ist, daß zuletzt nicht  
e Produkte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge  
sen durch weitergehende Oxydation gebildete sekundäre Produkte  
sind. Wie ich mich nun in einer größeren Anzahl von Fällen  
habe, lassen sich derartige Oxydationen oft vorteilhafter so bewerk-  
laß man unter fortwährender Kühlung bei 0° bis +10° die zu  
e Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner  
re (ca. 1,5 spez. Gew.) einträgt und nachdem die erste Reaktions-  
z beendet scheint, sehr langsam bis auf ca. 50° erwärmt. Der  
r Reaktion giebt sich dann häufig schon äußerlich, beispielsweise  
hlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischen-  
zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten  
abgesehen vom Eintragen der Substanz keine nennenswerte Arbeit  
, nimmt nur wenige Stunden in Anspruch und die Bildung von  
ukten beschränkt sich meistens auf ein Minimum.

ntlich technische Verfahren bestätigen, wie wir sehen werden, diese  
igen durchaus. Bei ihnen wird zum Teil die Wirkung der Salpeter-  
r noch durch konzentrierte Schwefelsäure unterstützt.

den bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen stark sauren  
ten scheiden sich die durch Einwirkung des Sauerstoffs entstandenen



Körper entweder als solche häufig direkt oder nach Zugabe von Wasser auch sucht man sie aus der mit Wasser verdünnten Lösung auszuziehen.

Handelt es sich, was häufig der Fall ist, um auf diesem Wege gebildete Säuren, so wird man versuchen, sie auch als unlösliches Salz zu fällen — infolge des Zusatzes von Basen nebenbei entstehenden salpetersauren Salzen sind bekanntlich alle löslich — oder, falls ein solches nicht zu finden ist, ein neues Salz von dem salpetersauren durch Krystallisation zu trennen. In dessen kann man auch so verfahren, daß man mit Kaliumkarbonat neutralisiert, zur Trockne dampft, und nun das meist in Alkohol lösliche organische saure Kaliumsalz aus dem Salpeter mittels Alkohol auszieht.

Ist das Oxydationsprodukt keine Säure, so wird man die Flüssigkeit lieber statt mit Kaliumkarbonat mit Bariumkarbonat abstumpfen, und dann das in Alkohol völlig unlösliche Bariumnitrat mit diesem extrahieren.

Weiter kann man die Salpetersäure auf dem Wasserbade allmählich abverjagen, indem man von Zeit zu Zeit zum Oxydationsgemisch Wasser oder Alkohol setzt, um das Konzentrierterwerden der Salpetersäure mit seinem vielleicht schädlichen Einfluß zu vermeiden, und den Abdampfungsprozeß zu beschleunigen. Außerdem kommt auch ihre Entfernung auf chemischem Wege in Betracht. Dazu ist besonders das Bleioxydhydrat geeignet. Nach SNEDECOR geschieht die Entsäuerung leicht und vollkommen, wenn das kalt gefüllte sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es zum Teil kolloid löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte schon findet, wenn man es in großem Überschuss verwendet, die Bildung der völlig unlöslichen basisch salpetersauren Bleisalze statt, so daß sie auch da, wo durch Konzentrieren infolge von gelöstem Bleioxydhydrat basischen Lösungen Zersetzung befürchten ist, ohne Erwärmen vollständig entfernt werden kann. Das Filtrat wird schließlich durch Schwefelwasserstoff entbleit.

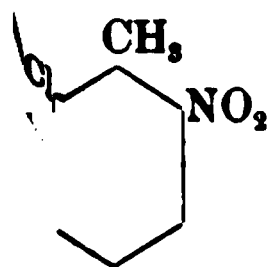
Außerdem kann man, wenn es sich um geringe Mengen Salpetersäure handelt, diese auch mittelst Alkali und Zinkstaub<sup>1</sup> zu Ammoniak zu reduzieren, und dann letzteres entfernen, falls das Oxydationsprodukt von dem Prozeß nicht beeinflusst wird.

#### b) Verdünnte Salpetersäure.

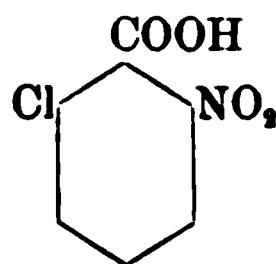
GOTTSCHALK<sup>2</sup> kochte 10 g Pentamethylbenzol in 30 g Benzol mit 1000 g Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit 5 Volumen Wasser) etwa 60 Stunden am Rückflusskühler. Der Zusatz von Benzol geschieht, um den Kohlenwasserstoff, welcher sonst leicht im Rückflusserstarret, zurückzuwaschen. Nach dem Erkalten wurde die Benzolschicht abgehoben, mit Ammonkarbonatlösung ausgeschüttelt und aus dieser Lösung nach Reduktion der als Nebenprodukte erstandenen Nitroverbindungen, welche diese aus der salzsauren Lösung nicht mit übergehen konnten, die Tetramethylbenzolkarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestilliert. Bei der Oxydation mit noch verdünnterer Säure wurden unentwirrbare Gemische mehrerer Stoffe erhalten, und rauchende Salpetersäure führte zu nitrierten Kohlenwasserstoffen.

<sup>1</sup> B. 24. 421. — <sup>2</sup> Z. 3. 444. — <sup>3</sup> B. 20. 3287.

V. MEYER<sup>1</sup> gelingt die Oxydation von Chlornitrotoluol



zu Chlornitrobenzoesäure



ist, wenn man es 62 Stunden hindurch mit 3 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 am Rückflusskühler kocht. Die schwierige Oxydation wird wohl durch die Gegenwart des Halogens verursacht.

T<sup>2</sup> erhitzte m-Butyltoluol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 & (1) \\ & \text{C}_4H_9 & (3) \end{smallmatrix}$  mit überschüssiger vom spez. Gew. 1,15 im Einschlussrohr 5 Stunden auf 180°. Die sich gleich krystallisiert ausscheidende Methylphenylpropion- $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} & (3) \end{smallmatrix}$ . Danach führt die Oxydation längerer nicht stets zu deren Ersatz durch eine einzige Karboxylgruppe, am Ringe sitzt, sondern kann durch entsprechend schwächer oxydationsmittel auch auf die letzte Methylgruppe der Seitenkette werden.

<sup>3</sup> hat in seinen großen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung der gesamten älteren Vorschriften zur Darstellung der Camphorsäure beigetragen. Das einfachste von ihm angegebene Verfahren, welches die größeren Mengen der Säure mühelos, wenn auch mit einigem Verlust gestattet, ist schließlich folgendes geworden. Je 500 g Campher und 2500 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 3—4 Wochen lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Kolben hat einen eingeschliffenen Hals mit einem seitlichen etwa 80 cm langen Rohr, welches aufwärts gebogen als Rückflusrohr funktioniert. Beim Erkalten des Kolbens fällt die in der Salpetersäure schwer lösliche Camphersäure zum Teil aus. Aus der Mutterlauge wurde zuerst ein großer Teil der Säure auf dem Wasserbade in flachen Schalen direkt abgeraucht, der Rückstand solange mit Wasser verdünnt und eingedampft, bis die Säure schließlich völlig verjagt war. Jetzt löst man in heißem Wasser und versetzt vorsichtig und allmählich mit Bariumkarbonat, worauf beim Stehen der Rest der Camphersäure in Form eines sauren Niederschlages sich abscheidet, während camphoronsaures Barium noch gelöst bleibt. Wärmt man alsdann das Filtrat auf dem Wasserbade und neutralisiert mit kohlensäurehaltigem Barytwasser, so fällt jetzt das camphoronsaure Barium in Form eines Niederschlages von 225 g aus.

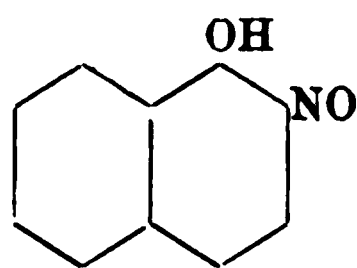
Die Darstellung von  $\beta$ -Naphtochinon aus Amido- $\beta$ -naphthol nach GROVES<sup>4</sup> mittelst Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure aus Amido- $\beta$ -naphthol, ist zur Gewinnung von  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -monosulfosäure aus Amido- $\beta$ -naphthol- $\beta$ -monosulfosäure nach WITT<sup>5</sup> die Oxydation mit Salpetersäure geeignet.

In der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 fügt man allmählich und rührt ihren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht Amido- $\beta$ -naphthol-

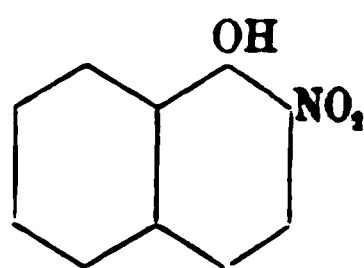
<sup>1</sup> B. 183. — <sup>2</sup> B. 17. 2331. — <sup>3</sup> Ann. 292. 74. — <sup>4</sup> Ann. 189. 153. — <sup>5</sup> P. 50508.

$\beta$ -sulfosäure. Sie löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniumsulfats.  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -sulfosäure, welche abfiltriert werden.

Verdünnte Salpetersäure führt auch Nitrosokörper in Nitrokörper über. So kamen GRANDMOUGIN und MICHEL vom Nitrosonaphthol



zum Nitronaphthol



indem sie 5 g fein verteiltes Nitrosonaphthol (erhalten durch Ausfällen aus alkalischen Lösung mit Säure) in 60 ccm Wasser aufschlemmten, unter ständigem Umrühren 45 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3) hinzugaben und dann 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließen. Es schied salpetrige Säure und der Niederschlag verändert sich. Man verfiltrierte und destillierte mit Wasserdampf. Das flüchtige 1, 2-Nitronaphthol geht über und ist sofort rein. Ausbeute: 3 g. Im Kolben bleibt als Rückstand durch gleichzeitige Nitrierung gebildetes 1, 2, 4-Dinitronaphthol, das in ansehnlicher Menge bildet.

### c) Starke Salpetersäure.

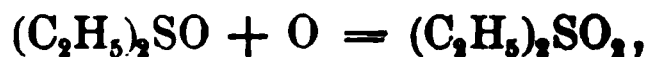
Starke Salpetersäure wird als Oxydationsmittel für bereits stark nitrierte Körper in Betracht kommen. Weiter für Sulfoxyde, um sie zu Sulfonäuren zu oxydieren, sowie zur Gewinnung von Jodosverbindungen. Außerdem kann man zu oxydierende Flüssigkeiten auf sie schichten. Bei den ersten beiden Verfahren wird man auch zum Einschlußrohr seine Zuflucht nehmen.

HAEUSSERMANN und MARTZ<sup>1</sup> kamen zu den drei möglichen Dinitrosäuren durch Erhitzen sowohl der entsprechenden Dinitroxylol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(NO)<sub>2</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als auch der Dinitro-p-toluylsäure C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.COOH mit zwanzigfachen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 im Einschlußrohr auf 140—170°.

Um zur Jodosobenzoessäure<sup>2</sup> zu kommen, wird Orthojodbenzoessäure in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung aufgeköcht und sodann beim Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ausfallende Jodosobenzoessäure wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein.

Zur Jodosoterephtalsäure C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.JO.(COOH)<sub>2</sub> kam ABBES<sup>3</sup> so, daß 10 g feingepulverte Jodtereptalsäure allmählich ohne zu erwärmen in 100 ccm rauchender Salpetersäure unter Umrühren eintrug. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde in Wasser gegossen, worauf sich das Oxydationsprodukt abschied. Daß derartige Säuren auch mittels Permanganat darstellbar ist bereits bei diesem besprochen.

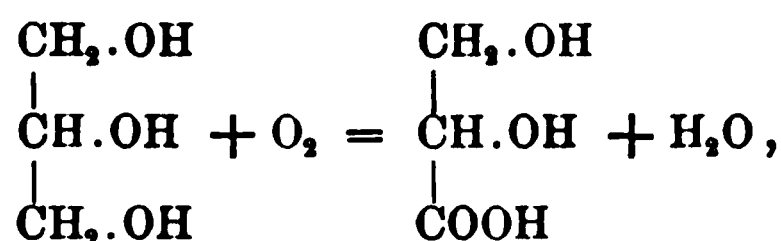
Zur Oxydation von Sulfoxyden, z. B. Äthylsulfoxyd zu Äthylsulfon



<sup>1</sup> B. 26. 2982. — <sup>2</sup> D. R.-P. 68574. — <sup>3</sup> B. 26. 2953.

diese im Einschlussrohr längere Zeit mit rauchender Salpetersäure wodurch sie recht glatt in Sulfone übergehen.

DEBUS<sup>1</sup> rührt die Methode her, die Salpetersäure und die zu oxydierende Flüssigkeit vorsichtig über oder untereinander zu schichten, um eine Oxydation zu erzielen. 1 Teil Glycerin wird z. B. in einem Glas mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser gemischt, und die Flüssigkeit vermittelst eines ausgezogenen Trichters 1 Teil Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 fließen gelassen. Die zwei Schichten Salpetersäure und Glycerin mischen sich allmählich, nehmen eine blaue Färbung an, und das Glycerin wird oxydiert. Nach ihm braucht diese Mischung 6 Tage Zeit. Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß nicht nur die Reaktion insofern günstig beeinflusst, als die Ausbeute wird, sondern daß sie unter dieser Bedingung auch schon nach beendigt ist. Man kommt so zur Glycerinsäure als Oxydations-



wenn man Glycerin und Salpetersäure direkt miteinander mischt, älteren Erfahrungen die Oxydation sogleich bis zur Bildung von Glycerinsäure neben sehr wenig Glycerinsäure fortschreitet.

#### d) Salpetersäure und Schwefelsäure.

Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ist uns als „Nitrier-  
mittel“ bekannt. Daß es aber für sehr widerstandsfähige Körper als Oxy-  
dationsmittel in Betracht kommt, sehen wir hier nunmehr. Merkwürdigerweise  
bei Oxydationen mit diesem Gemisch manchesmal beim Aldehyd  
erhöht man doch dessen sofortige Weiteroxydation zur Säure er-  
reichte. Allerdings ist uns vom Nitrieren her schon bekannt, daß  
Substanzen durch Salpetersäure nitrierbar statt oxydierbar sind. Man kann so-  
mit auch konzentrierte, ja selbst rauchende Schwefelsäure zur  
Oxydation bringen, und auch hier bewährt sich dann der schützende Einfluß  
der Salpetersäure auf Hydroxylgruppen. Das Verfahren gestattet Oxydationen  
in Gefäßen auszuführen, die sich sonst nur im Einschlussrohr voll-  
ziehen, und so den wichtigen Vorteil, das Arbeiten mit großen Massen  
zu ermöglichen.

HER<sup>2</sup> oxydiert Orthonitrobenzylalkohol folgender Art zum Aldehyd.  
Das Material ist für ihn aus o-Nitrobenzylchlorid und Natriumacetat er-  
halten. 100 Teile von diesem löst er bei gewöhnlicher  
Temperatur in ca. 700 Teilen Schwefelsäure von 55—60° B. Nunmehr wird  
auf 40° erhitzt und werden langsam unter beständigem Umrühren  
Salpetersäure von 70% zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stick-  
stoff in regelmäßigem Strom entweicht. Die Temperatur wird zweckmäßig  
auf 38° gehalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird

<sup>1</sup> 106. 80. — <sup>2</sup> D. R.-P. 48722.

noch bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt und ~~schließl~~ zuvor abgekühlte Lösung in 2400 Teile kaltes Wasser gegossen. Nach stündigem Stehen filtriert man den in Krystallen ausgefallenen Oxidbenzaldehyd ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther.

Selbst Salpetersäure in statu nascendi kann Oxydation ~~zum~~ <sup>veranlassen</sup>. Löst man nach v. BAEYER<sup>1</sup> 1 Teil Paranitrozimmtsäure



oder die entsprechende Menge eines Esters von ihr in 10—20 Teilen triierter Schwefelsäure und fügt allmählich unter Vermeidung jeder Erwärmung etwa einen halben Teil gepulverten Salpeter hinzu, so vollzieht sich die Oxydation von selbst oder bei gelindem Erwärmen unter Gasentwicklung. Nach Beendigung wird das Gemisch in viel Wasser eingetragen und ~~das~~ <sup>abgeschiedene</sup> Paranitrobenzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CHO} \end{matrix}$  durch Behandeln mit Äther gereinigt.

Die 1, 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure mußte mit ungünstiger Ausbeute aus Trinitrotoluol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$  durch zweiwöchentliche Einwirkung rauchender Salpetersäure im Einschlussrohr bei der Temperatur von 150—200° dargestellt werden,<sup>2</sup> bis man fand,<sup>3</sup> daß diese Trinitrobenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{COOH}$  in beliebigen Mengen und in völliger Reinheit erhalten werden kann, wenn man das Trinitrotoluol in nicht geschlossenem Gefäße bei der Temp. von 150—200° mit gewöhnlicher Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt. 100 Teile Trinitrotoluol werden mit einem Gemisch von 500 Teilen starker Salpetersäure und 1000 Teilen starker Schwefelsäure bei 150° unter Rückfluß so lange erhitzt, bis eine Probe des Reaktionsprodukts noch in Wasser lösliche Substanzen enthält. Zweckmäßig läßt man das Gemisch allmählich zu dem in einem Teil der Schwefelsäure gelösten Trinitrotoluol zulaufen. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse hat sich die gebildete Trinitrobenzoesäure in großen Krystallen abgeschieden, welche durch Absaugen mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können.

Die Eigenschaft des Alizarins  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$ , unter dem oxydierenden Einflusse der Salpetersäure in Purpurin  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_3$  überzugehen, hat STRECKER<sup>4</sup> zur Darstellung eines Nitrooxyalizarins, das sich als Nitropurpurin erwies, geführt. Auch bei Nitrierung des Alizarins in einer Lösung in 66grädiger oder rauchender Schwefelsäure ist die Bildung von geringen Mengen Purpurin schon lange beobachtet worden. Doch verläuft in diesen Fällen der Oxydationsprozeß nichts weniger als glatt, so daß sich ein Oxydationsverfahren des Alizarins hierauf nicht gründen ließe.

Wesentlich verschieden vom Alizarin verhält sich aber, wie 1891 gefunden wurde, die durch Sulfieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erhaltliche Alizarinsulfosäure. Wird diese in Schwefelsäure gelöst und nach bestimmten Vorsichtsmaßregeln mit Salpetersäure behandelt, so wird sie in Purpurinsulfosäure übergeführt. Selbstverständlich ist es nicht not-

<sup>1</sup> D. R.-P. 15743. — <sup>2</sup> B. 3. 24. — <sup>3</sup> D. R.-P. 77559. — <sup>4</sup> Z. Ch. 4. 1

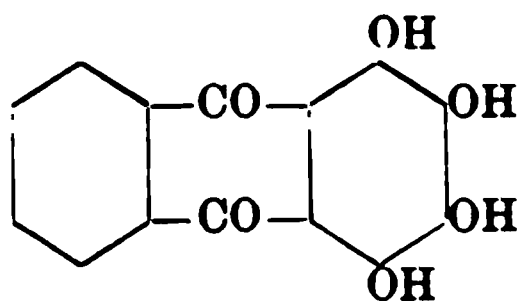
<sup>5</sup> D. R.-P. 84774.

Sulfosäure als solche zu isolieren, man behandelt vielmehr die bei Oxydation des Alizarins erhaltene Lösung der Alizarinsulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure direkt mit Salpetersäure. Letztere wird in Form von Nitriersäure oder in Form von zur Darstellung der Sulfosäure geeigneten salpetersauren Salzen angewendet werden.

Alizarin z. B. werden mit 200—300 Teilen Oleum von 10 bis 15 Gehalt bei 120—150° bis zur Wasserlöslichkeit sulfiert. Nach Zugabe mit etwas 66grädiger Säure giebt man unter guter Kühlung Salpetersäure, entweder in Form von Nitriersäure oder in Form eines sauren Salzes, langsam zur Sulfierungsmasse und trägt Sorge, die Temperatur nicht viel über 10° steigt. Nach dem Eintragen der Salpetersäure läßt man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und unter Umrühren in ungefähr  $\frac{1}{2}$ —1 Tag sich vollziehen und erwärmt nach dem Schluß kurze Zeit auf dem Wasserbade. Zur Isolierung der Sulfosäure kann man aus der mit Wasser verdünnten und aufgekochten Reaktionsflüssigkeit die Sulfosäure durch Aussalzen mit Kochsalz mit Chlorkalium als schwerlösliches Kaliumsalz ausfällen.

Auf gleicher Weise<sup>1</sup> lassen sich Flavopurpurin und Anthrapurpurin in ihre Sulfosäuren oxydieren. Aus solchen Sulfosäuren spaltet man durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure die Sulfogruppe wieder ab, kommt so zu reinem Alizarin s. w.

Wenn man bei der Schwefelsäure ausführlicheres darüber hören, wie es imstande ist, das Anthrachinonmolekül vor der allzu stark oxydierenden bzw. zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei hoher Temperatur zu schützen und so einen äußerst günstigen Verlauf der Oxydierung herbeizuführen. So läßt sich nunmehr das bis dahin unzugängliche Tetraoxyanthrachinon



Man erhält es leicht aus Anthragallol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C_6H_3(OH)_3$  erhalten. Untersuchungen<sup>2</sup> haben dann gezeigt, daß die Borsäure nicht nur gegenüber der zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure bewährt, sondern die gleiche Wirkung auch bei anderen Oxydationsmitteln ebenso hervorragender Weise zeigt. Ein treffendes Beispiel für die Anwendbarkeit ist die Entstehung des Tetraoxyanthrachinons aus Anthragallol auch durch Oxydation in kalter schwefelsaurer Lösung. Oxydationsmittel wirken sonst in kalter schwefelsaurer Lösung auf Anthragallol hauptsächlich zerstörend ein, so daß man das Tetraoxyanthrachinon unreiner Form und mangelhafter Ausbeute erhält. Bei Anwesenheit von Borsäure dagegen verläuft die Oxydation äußerst glatt und das Tetra-



oxyanthrachinon entsteht in sehr reiner Form. Als Oxydationsmittel man Salpetersäure, Braunstein, überschwefelsaure Salze u. a. w. an. Z. B. werden 5 kg Anthragallol und 5 kg Borsäure in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in die Lösung bei 10—20° 7 Liter Nitron-Liter 200 g Salpetersäure enthaltend, eingerührt. Die Oxydation nach kurzer Zeit beendet. Sobald sich eine in Wasser verteilte überschüssigem Alkali versetzte Probe nicht mehr grün sondern arbeitet man die Schmelze auf (siehe bei der Schwefelsäureoxydation) so erhaltene stickstofffreie Oxydationsprodukt ist Tetraoxyanthrachinon, lässt sich durch Ausziehen mit Aluminiumsulfat leicht ganz rein abtrennen (siehe Seite 142).

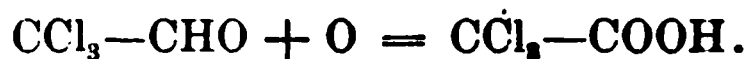
### Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure wird entweder als solche verwandt, oder als Oxydationsgemisch aus Natriumnitrit durch Zugabe einer stark sauren Lösung freigemacht.

Man stellt die freie salpetrige Säure für Oxydationszwecke durch Erhitzen von 50prozentiger Schwefelsäure mit Arsenigsaure dar. Sie ist ein sehr mildes und wohl brauchbareres Oxydationsmittel infolge ihrer geringen Anwendung angenommen zu werden scheint. Die Wirkung quantitativ vorausberechnen zu wollen, ist allerdings kaum möglich und das mag zur Abneigung beitragen. Denn, wie schon LEXER in seiner Untersuchung über für Titrimethoden verwendbare Oxydationsmittel mitteilt, hat man es nicht in der Gewalt, die Säure zu NO, N<sub>2</sub>O oder zu reduzieren, ist dieses vielmehr von der Temperatur, Zeit der Einwirkung abhängig.

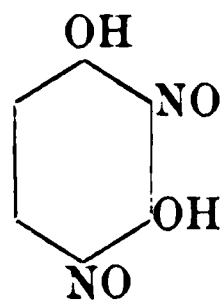
#### a) Gasförmige salpetrige Säure.

Nach WALLACH<sup>2</sup> löst sich salpetrige Säure reichlich in Chloroform. Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schließt man ein Rohr ein und erwärmt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Des Druckes halber darf man die Röhren nur mit wenig Substanz beladen. Nach ihrem Öffnen erstarrt der Inhalt, wenn die Menge der eingesetzten salpetrigen Säure genügend war, sofort zu Krystallen von Trichloroform, die durch schnelles Abpressen rein erhalten wird,

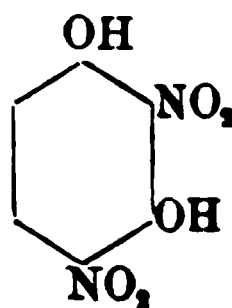


Vielleicht lässt sich eine derartig glatte Oxydation mittels salpetriger Säure auch in anderen Fällen bei der Oxydation von Aldehyden anwenden, die jetzt im Laboratorium meist mittels alkalischer Silberlösungen bewerkstelligt werden.

BENEDIKT und HÜBEL<sup>3</sup> führten Dinitrosoresorcin



in Dinitrosoresorcin



<sup>1</sup> J. pr. Ch. 1. 82. 307. — <sup>2</sup> B. 5. 256. — <sup>3</sup> M. Ch. 2. 323.



sie salpetrigsaures Gas in das in 10 Teilen Äther gelöste ; leiteten. Nachdem sie sodann durch Waschen mit Wasser ; gegangene salpetrige Säure entfernt hatten, ließen sie den sten, der das Dinitroprodukt hinterließ. Das Dinitrosoresorcin petersäure sogleich in Trinitrosoresorcin verwandelt, durch Kalium- und Kaliumferricyanid völlig verbrannt.

r Fortnahme zweier Wasserstoffatome aus hydrierten Ringen m.

lidindikarbonsäureester wird z. B. durch Salpetersäure fast völlig und Kaliumpermanganat sogleich zur Lutidintrikarbonsäure führt. n aber den Ester nach HANTZSCH<sup>1</sup> mit der annähernd gleichen ; Alkohol und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch re so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure verläuft auch hier der Prozeß unter starker Wärmeentwicklung, nfangs nicht gelöste Substanz vollkommen vom Alkohol auf- d. Aber nach Verjagung dieses wird durch Zugabe von at bis zur stark alkalischen Reaktion der bei der Oxydation lolidindikarbonsäureester als ein nach dem Trocknen sofort ndes Öl abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ.

irkung auf Oxime<sup>2</sup> verläuft zu kompliziert, als daß man darin a Oxydationsprozeß sehen könnte.

#### b) Salpetrigsaures Natrium + Säure.

a 1 kg<sup>3</sup>  $\beta$ -napthohydrochinonsulfosaures Kalium  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ \diagdown \\ SO_3K \end{smallmatrix}$  Wasser, fügt eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit zu e mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit Essigsäure an, so die Oxydation sehr rasch. Der größte Teil des im kalten rrlöslichen  $\beta$ -napthochinonsulfosauren Kaliums  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} (O)_2 \\ \diagdown \\ SO_3K \end{smallmatrix}$  nfolge seiner Schwerlöslichkeit sogleich krystallisiert aus, der ch Aussalzen gewonnen.

akobasen lassen sich so zu Farbstoffen<sup>4</sup> oxydieren.

und STEINMANN<sup>5</sup> kamen vom Pyrogallol zum Purpurogallin, sberte besser als nach irgend einem anderen Verfahren war, ine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Küh- Natriumnitritlösung einfließen ließen, als Stickstoffentwicklung ausfallende Körper wird unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert.

ihre früher hat BERNTHSEN<sup>6</sup> mit diesem Mittel das Methyl- ridin behandelt. Als er auf dasselbe in alkoholischer Lösung Natrium und Salzsäure wirken ließ, änderte die Flüssigkeit be, und nach dem Verjagen des Alkohols, Lösen in Wasser it Alkali erhielt er das Methylphenylakridiniumoxydhydrat.

Methylgruppe bei der Oxydation der Verbindung erhalten Fall, für den kaum ein analoges Beispiel bekannt ist.

1. 21. — <sup>2</sup> B. 22. 1594 und B. 28. 1080.

83046. — <sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 54. 255.

178. — <sup>6</sup> B. 16. 1817.

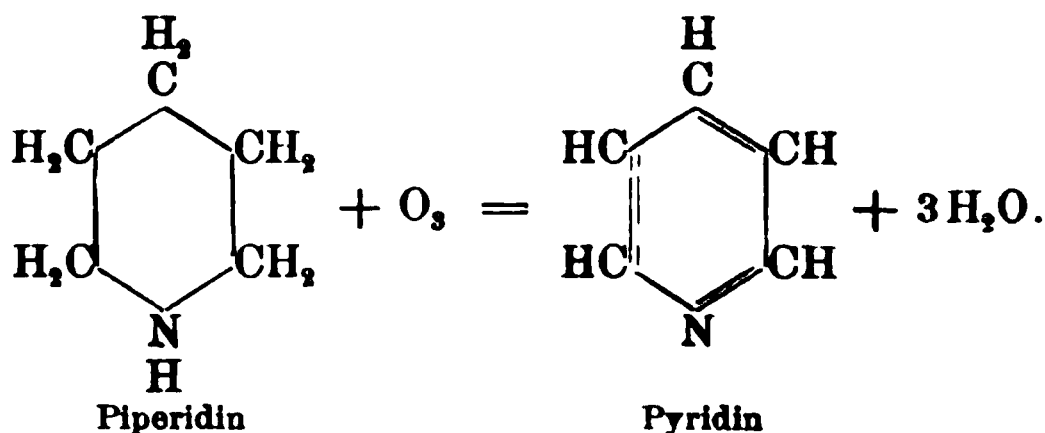
## Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure erweist sich als ein für widerstandsfähige ~~in~~ außerordentlich brauchbares Oxydationsmittel, und ihre Bedeutung für ~~den~~ Zweck, die im Jahre 1890 voll erkannt wurde, nimmt ununterbrochen ~~zu~~. Bis dahin war sie Sulfierungsmittel für ringförmige Körper gewesen. Sie zeigte sich, daß sie unter Wiederabspaltung der Sulfogruppen bei ~~hoher~~ triebener Temperatur oxydiert. Reaktionen, die noch heute in ~~den~~ büchern als schwierig ausführbar gelten, ermöglicht sie mit größter Leichtigkeit ~~so~~ das direkte Einführen von Hydroxyl an Stelle ~~von~~ Wasserstoff in Anthracenderivaten. Nachdem diese technisch so wichtige Entdeckung war, ist sie, wie wir sehen werden, auch sehr genau weiter verfolgt. Weiter giebt es ohne Zweifel für diese Oxydation Überträger. Darunter die wohl nicht mehr zu übertreffende Gewinnungsweise der Phthalate ~~und~~ Naphtalin. Wie günstig außerdem mechanische Beimengungen wie ~~z. B.~~ wirken können, werden wir ebenfalls aus dem praktischen Erfolg ~~der~~ Anwendung sehen. Ihr hoher Siedepunkt macht auch die Anwendung von Schlusfröhren unnötig, und der Wiederzerstörung von Hydroxylgruppen man durch Borsäurezusatz entgegen.

Die älteste Beobachtung über Schwefelsäureoxydation liegt wohl ~~am~~ Jahre 1861 vor. Damals kamen ERLÉNMEYER und LISENKO<sup>1</sup> mit Hilfe vom Merkaptan zum Äthylidisulfid



KÖNIGS<sup>2</sup> ermöglichte später die langgesuchte Überführung des Piperidins in Pyridin dadurch, daß er 10 g Piperidin mit überschüssiger Schwefelsäure etwa 7 Stunden auf 300° erhitzte. Während des Prozesses findet eine Entwicklung von schwefliger Säure statt, das Produkt bräunt sich, ~~es~~ aber keine Kohle ab.



Ihre Wichtigkeit erlangte diese Oxydation also erst durch die Beobachtung von SCHMIDT<sup>3</sup>, aus dessen ersten Mitteilung sich ergab, daß, wenn Körper der Anthracenreihe, darunter Anthrachinon, mit einem Überschuß von rauchender Schwefelsäure mit 70—85% Anhydrid bei niedriger Temperatur behandelt, man keine Sulfosäuren, sondern Oxyprodukte erhält.

Wir wollen nun zur Wahrung der Übersicht so verfahren, daß wir die Wirkung der Schwefelsäure unter den verschiedenen bisher als bestgefundenen Bedingungen auf Anthracenabkömmlinge, und dann

<sup>1</sup> J. B. 1861. 590. — <sup>2</sup> B. 14. 2162. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 43. 233.

betrachten. Daran sollen sich weiter Fälle, in denen sie zugleich und kondensierend wirkt, anschließen. (Wegen dieser letzteren im Abschnitt „Kondensation“.)

a) Schwefelsäure und Anthracenderivate.

höhere Hydroxylierung (Oxydation) des Alizarins, also des Bioxyons, seiner Analogen und Homologen hat folgenden Ausgang gefunden wir hier im Zusammenhange wiedergeben, namentlich weil das dadurch an und für sich leichter auf andere Körperklassen übertrifft. Denn hier ist noch nicht in dem Maße wie später nur Anthracenderivate, wie wir sie in den sich anschließenden weiteren Oxydationen auf diesem Gebiete finden werden, Rücksicht genommen. Im Jahre 1890<sup>1</sup> wurde also die Entdeckung folgender Art beobachtet:

Man bringt auf Alizarin oder seine Analogen, wie Purpurin, Flavanthrapurpurin oder Anthragallol einen grossen Überschuss von Schwefelsäureanhydrid in Form von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure, 60° nicht übersteigender Temperatur einwirken, so entstehen in wässriger Lösung unlösliche Körper, aus denen sich durch verschiedene Behandlungsweisen neue, von den Ausgangsprodukten total verschiedene Endprodukte erhalten lassen. Am schnellsten und bequemsten erfolgt die Umwandlung der zuerst entstandenen Verbindungen in die Endprodukte, wenn man dieselben in verdünnter Natronlauge löst und kochend mit Wasser versetzt.

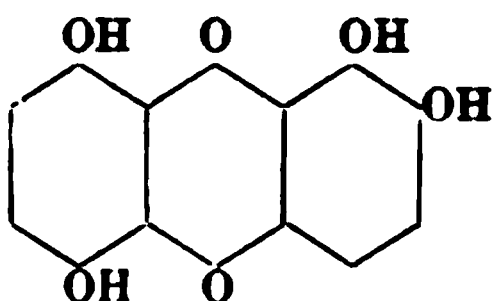
Alizarin verfährt man z. B. in folgender Weise. 10 kg gemahlene Alizarinrocken werden unter Vermeidung zu grosser Temperatur in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt eingebracht. Man hält das Gemisch während 24—48 Stunden auf 35—40°, in Eiswasser gegossene Probe beim sofortigen Übersättigen mit Wasser eine gelbrote Färbung giebt. Darauf gießt man das Reaktionsgemisch in 200 kg Schwefelsäure von 66° B., und diese Mischung auf Eis. Es tritt ein rotgelber Niederschlag ab, der abfiltriert wird, und jenes Alizarinderivat darstellt. Es kann direkt zum Färben verwendet werden oder in weitere Behandlung in andere neue Alizarinderivate übergeführt werden.

Das erste Reaktionsprodukt (das, wie später erkannt wurde, ein Anthracenurester des Oxydationsproduktes ist) rein zu erhalten, verfährt man besten in der Weise, daß man dieses Rohprodukt mit Nitrobenzol behandelt, worin es sich mit Leichtigkeit löst. Auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung scheidet es sich teilweise wieder aus, und wird durch Krystallisieren aus Eisessig in Gestalt orangefarbener Blättchen, schwefelhaltig sind, rein erhalten.

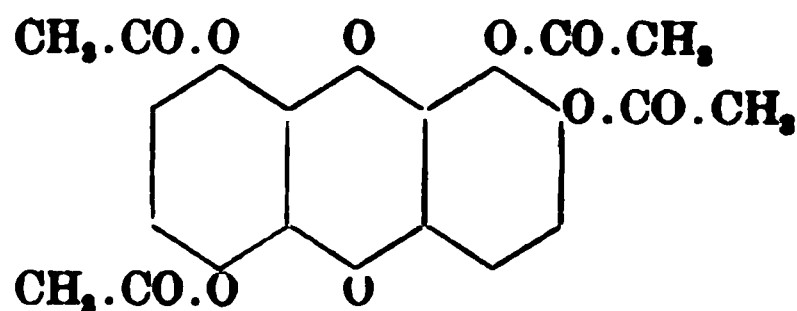
Man bringt dieses erste Einwirkungsprodukt der rauchenden Schwefelsäure in Natronlauge auf, säuert die Lösung in der Kälte mit Salzsäure unter Vermeidung eines zu grossen Säureüberschusses an, man erhält eine klare rotbraune Lösung, welche beim Kochen (indem also

Verseifung des Esters eingetreten ist) einen reichlichen Niederschlag des neuen Produktes abscheidet, welches durch Filtrieren und Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. Im Filtrat ist kein oder doch nur spurenweise Farbstoff zuweisen. Dieses neue Produkt lässt sich am besten in der Weise rein gewinnen, daß man es zunächst aus kleinen dünnwandigen Retorten trocken destilliert, und dann aus Eisessig, in welchem es jedoch schwer löslich ist, oder besser aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Es erhält man prächtig granatroten Krystalle, welche bei  $280^{\circ}$  noch nicht schmelzen.

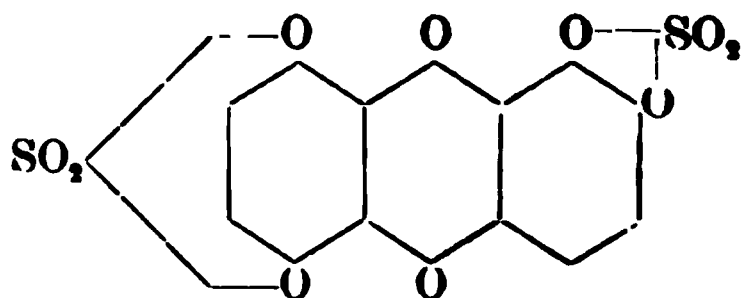
In Natronlauge löst sich das neue Produkt, welches seiner charakteristischen Eigenschaft wegen, mit Thonerde einen bordeauxfarbenen Niederschlag geben, als Alizarinbordeaux bezeichnet wird, mit rotvioletter Farbe. Dieses ist wenig von der des Alizarins verschieden. Während aber letzteres in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löst, ist die Lösung des Alizarinbordeaux in diesem Lösungsmittel lebhaft violett. Dieses Produkt, das Alizarinbordeaux, ist nicht mehr schwefelhaltig (das ursprüngliche Alizarin ist ja, wie nachträglich gefunden wurde, durch die Veresterung mit Schwefelsäure entstanden), und seine Analysen, sowie die des Acetylderivates ergaben ein Tetraoxyanthrachinon



bezw. Tetraacetyloxyanthrachinon



stimmende Zahlen. Dagegen scheint, heißt es in dieser ersten Mitteilung, daß das schwefelhaltige direkte Einwirkungsprodukt der rauchenden Schwefelsäure auf Alizarin der neutrale Schwefelsäureester



des Alizarinbordeaux (des Tetraoxyanthrachinons) zu sein, da eine Analyse hierfür genau stimmende Zahlen ergab.

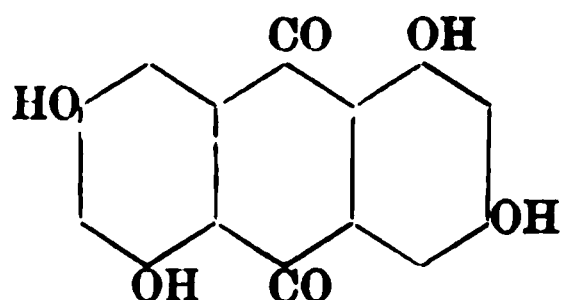
Die stark rauchende Schwefelsäure bzw. das Schwefelsäureanhydrid führt das Patent fort, wirkt also bei niedriger Temperatur wie ein Oxydationsmittel auf Alizarin ein, indem sie unter Sauerstoffabgabe zu schwefliger Säure reduziert wird. In der That wird beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser eine Schwefligsäurelösung erhalten, und eine quantitative Bestimmung der gebildeten schwefligen Säure gab ziemlich gut stimmende Resultate. Aus dem Alizarin bildet sich indes zuerst der neutrale

s Tetraoxyanthrachinons, jenes oben beschriebene in Wasser bzw. Säuren unlösliche Zwischenprodukt, welches durch Behandeln mit in den auch in verdünnten Säuren löslichen sauren Ester über-

Letzterer ist jedoch sehr unbeständig und zerfällt beim Kochen in neutralen oder sauren Lösung in Schwefelsäure und Tetra-

iteren Verfolg der Reaktion wurde bald<sup>1</sup> gefunden, daß sich bereits angeführten Di- und Trioxyanthrachinonen auch eine größere Anzahl Oxyanthrachinone nach diesem Verfahren bei niedriger Temperatur oxydieren lassen. Dabei ist es gleichgültig, ob das Anthrachinon ein Farbstoff ist oder nicht. Bedingung ist nur, daß eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der beiden Carbonylgruppen des Anthrachinons enthält.

z. B. das von BARTH und SENHOFER<sup>2</sup> durch Erhitzen von Anthrachinonsäure (1:3:5) für sich oder mit Schwefelsäure erhaltene Anthrachryson von der Formel  $C_{14}H_8O_6$ , das seiner Entstehung und seinen Eigenschaften nach nur die Konstitution



das sogenannte Anthrachryson, solche Hydroxylgruppen in der Orthostellung enthält, kann es auf diesem Wege oxydiert werden, und während es ein Farbstoff wertlos ist, geht es so in ein Hexaoxyanthrachinon, einen farblosen Farbstoff über.

Jahre 1893 kam dann die glänzende Verbesserung der Schwefelung durch Zugabe von Borsäure zum Oxydationsgemisch hinzu.

Es waren schon zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon bzw. in seine Derivate, speziell in Oxyanthrachinone, drei Methoden in Anwendung gekommen, nämlich: 1. die Behandlung mit Schwefelsäurelösung mit geeigneten Oxydationsmitteln wie Braunstein, 2. Behandlung mit einem großen Überschuss von Schwefelsäure, 3. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei hoher Temperatur. Die letztere Methode war nur einer wesentlich besserer Anwendung fähig als die beiden ersteren. Denn sie war als einzige nur konstatiert auf Oxychrysazin,<sup>4</sup> auf Alizarinbordeaux<sup>5</sup> und seine Derivate, sowie auf Mono- und Dioxyalizarinblau, das sind alles solche Anthrachinone, in welche durch andere Methoden, speziell die Methode 2, neue Hydroxylgruppen eingeführt worden waren.

Methode 3 zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird heute als die wichtige Beobachtung, einer weit allgemeineren Anwendung fähig, wie sie bei Gegenwart von Borsäure<sup>6</sup> ausgeführt wird.

<sup>1</sup> P. 63693. — <sup>2</sup> Ann. 164. 109. — <sup>3</sup> D. R.-P. 65375.

<sup>4</sup> P. 68114. — <sup>5</sup> D. R.-P. 64418. — <sup>6</sup> D. R.-P. 81481.

Auch hier wirkt wohl die Borsäure so, daß sie die bereits vorhanden sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterifiziert, sie blockiert, und daher die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen Temperaturen schon stark in Aktion tretende zerstörende Wirkung der Schwefelsäure schützt.

Das in vielen Fällen eintretende Versagen der Reaktion bei Abwesenheit der Borsäure ist wohl sicher auch hier darauf zurückzuführen, daß Schwefelsäure erst bei solchen Temperaturen hydroxylierend wirkt, bei welcher gleichzeitig schon Zerfall des Moleküls eintritt, während die bei Gegenwart von Borsäure sich bildenden Borsäureester auch bei noch wesentlich niedriger Temperatur sich der zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure entziehen.

Wie vorangehend schon gezeigt worden ist, wird das Anthrachryson durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid oder durch Einwirkung von Phosphorstein<sup>1</sup> auf seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in Hexaoxyanthrachryson übergeführt. Dagegen gelang die Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachryson nicht<sup>2</sup> durch Erhitzen desselben mit konzentrierter Schwefelsäure allein auf höhere Temperatur, weil bei der hohen Temperatur ein weitgehender Zerfall des Anthrachrysons stattfindet, bis dann Zusatz von Borsäure erfolgte. Ohne Borsäure ist der technische Effekt bei der gewöhnlichen Arbeitsweise gleich Null, indem das Anthrachryson einfach langsam zerstört wird.

Man erhitzt also 10 kg Anthrachryson, 10 kg krystallisierte Borsäure und 200 kg Schwefelsäure von 30° B. so lange auf 250—270°, bis die Suspension eine intensiv blauviolette Färbung angenommen hat, welche sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Man läßt erkalten, gießt in Wasser, auf und filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht hauptsächlich aus Hexaanthrachinon.

Nun kann man bei der Darstellung dieses Farbstoffs auch direkt von der 1, 3, 5 Dioxybenzoesäure ausgehen, mit seiner Darstellung gleichfalls die innere Kondensation dieser verbinden. Zu diesem Zwecke werden 10 kg Dioxybenzoesäure mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B. einige Stunden auf 120° erhitzt. Dann werden in die so erhaltene saure Lösung von Anthrachryson 10 kg Borsäure eingetragen und die Oxydation in der beschriebenen Art ausgeführt.

Auch von der m-Oxybenzoesäure<sup>4</sup> aus kommt man so zu einem m-Oxyanthrachinon. Und in der gleichen Weise wie das Anthrachryson kann man auch das Anthragallol und die Rufigallussäure<sup>5</sup> in höher oxydierte Oxyanthrachinonderivate überführen.

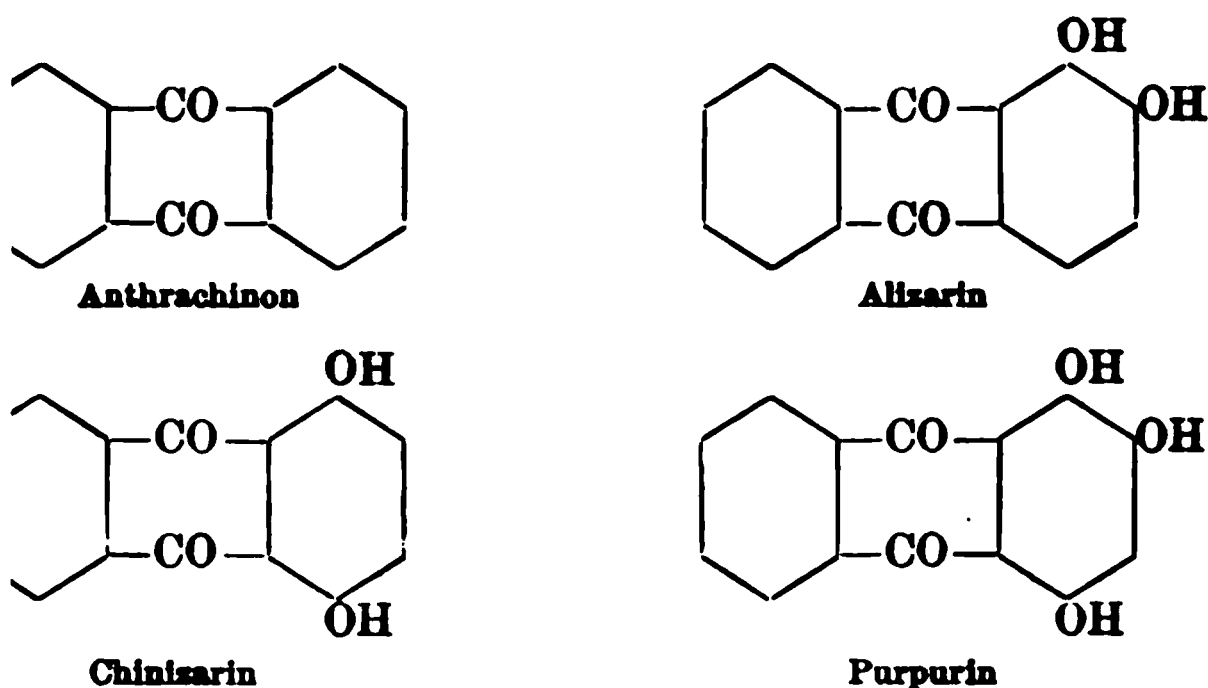
Auf dieselbe Art kann man Dibromanthrachryson oxydieren, indem man 10 kg Dibromanthrachryson,<sup>6</sup> 250 kg Schwefelsäure von 66° B. und 10 kg Borsäure auf 180—200° erhitzt. Die anfangs blaugrüne Farbstoffschmelze geht nach und nach in Reinblau über. Wenn keine weitere Farbveränderung mehr wahrnehmbar ist, läßt man erkalten, gießt die Schmelze in Wasser, erhitzt zum Kochen und filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab. Unterläßt man hierbei den Zusatz von Borsäure, so bekommt

<sup>1</sup> D. R.-P. 65375. — <sup>2</sup> D. R.-P. 68123. — <sup>3</sup> D. R.-P. 81481.

<sup>4</sup> D. R.-P. 81959. — <sup>5</sup> D. R.-P. 86968. — <sup>6</sup> D. R.-P. 81962.

rbstoff, doch verläuft in diesem Falle die Reaktion erheblich. Ob das Brom im Molekül auch in ähnlichen Fällen dieses niger macht, wäre vielleicht der Untersuchung wert.

Man zuerst beobachtet hatte, daß Nitro- und Amidoanthrachinone mit Schwefelsäure und Borsäure in Oxyanthrachinone übergehen (später ergab sich, daß alle möglichen derartigen Anthrachinone für diese Reaktion brauchbar sind), fand man dann weiter, daß vom Anthrachinon selbst gilt. Diese so beachtenswerte und wichtige Reaktion geht sehr leicht und glatt von statten. Als erste- bzw. Hydroxylierungsstufe tritt Chinizarin auf, welches seitdem in großer Menge gewonnen werden kann. Durch weitere Oxidation wird dasselbe in Purpurin übergeführt.



g Alizarin,<sup>1</sup> 10 kg krystallisierte Borsäure und 200 kg Schwefelsäure erhitzt, so tritt bei 260—280°, unter Entwicklung von Wärme, eine energische aber ruhig verlaufende Reaktion ein. Die Bildung von Chinizarin ist in kurzer Zeit beendet. Zur Überführung des Chinizarins in Purpurin ist ein längeres Erhitzen notwendig. Durch die Prüfung von mit Schwefelsäure verdünnten Proben ist das Ende der Reaktion sowie deren Ende leicht zu erkennen. Man gießt die Schmelze in Wasser, filtriert das ausgeschiedene Oxyanthrachinon ab und wäscht es durch alkalisches Umlösen.

Neben der Borsäure sind auch Nitrokörper nach diesem Verfahren oxydiert worden, wobei allerdings bei den meisten die Nitrogruppe abgespalten werden.

Di-o-nitroanthrachinon, 10 kg krystallisierte Borsäure<sup>2</sup> und Schwefelsäure von 66° B. (92—93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden in einem Kessel unter Umrühren erhitzt. Bei ca. 220—230° beginnt eine heftige Reaktion; wobei die Temperatur auf 250—260° steigt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man abkühlen, gießt die Schmelze in 3000 Liter Wasser, kocht auf und filtriert heiß vom abgeschiedenen Oxydationsprodukt ab und wäscht mit Wasser neutral.

Man zweckmäßig die Reaktion bei niedriger Temperatur, z. B. bei 150—160°, zu Ende führen. In diesem Falle ist vorsichtiges Erhitzen



notwendig und die Reaktionsdauer etwas länger. Das erhaltene Produkt steht zum größten Teil aus Hexaoxyanthrachinon.

Die Ausbeute hängt sehr von der Stärke der Schwefelsäure ab. Die Säure veranlaßt im Verhältnis zu ihrer Stärke die zunehmende Bildung eines stickstoffhaltigen Farbstoffs, statt des Hexaoxyanthrachinons, wenn die Säure veranlaßt die Entstehung des isomeren Alizarinhexocyanins dem Hexaoxyanthrachinon. Läßt man die Borsäure fort, so entsteht überhaupt nicht.

Weiter wurde dann gefunden, daß es nicht nötig ist, das Anthrachinon oder das rohe Gemisch von Nitroanthrachinonen, wie es beim Nitrieren von Anthrachinon erhalten wird, erst vorher in fester Form zu isolieren, sondern man kann zweckmäßig die Nitrierung und die Oxydation der Farbstoffe zu einer zusammenhängenden Oxydation vereinigen, indem man das Anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge des Nitrierungsmittels zusetzt und nun nach einigem Stehen oder nach Zugabe von Borsäure bis zur Bildung des Farbstoffs erhitzt.

10 kg Anthrachinon<sup>1</sup> werden dazu in 200 kg Schwefelsäure von 18° gelöst und 10 kg scharfgetrockneter Natronsalpeter eingerührt. Das Gemisch wird auf 60—80° erwärmt und etwa 12 Stunden bei dieser Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Nitrierung beendet. Die Mischung wird nun mit 5 kg krystallisierter Borsäure versetzt und mit ständigem Umrühren langsam auf 190—200° erhitzt. Die Reaktion verläuft hierbei in ruhiger Weise und ist nach 3—4 Stunden beendet. Nach Erkalten wird das violette Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und neutral gewaschen.

Wenn man in die schwefelsaure Lösung des Anthrachinon Natriumnitrat statt Natriumnitrat einträgt, und hernach ebenfalls in Gegenwart von Borsäure die Schwefelsäure als Oxydationsmittel benutzt, erhält man Chinizarin. Ersetzt man weiter in diesem Verfahren das Anthrachinon durch andere Substitutionsprodukte<sup>2</sup> (Alkyl-Carboxyl-Sulfoderivate), so erhält man auf analoger Weise Substitutionsprodukte des Chinizarins.

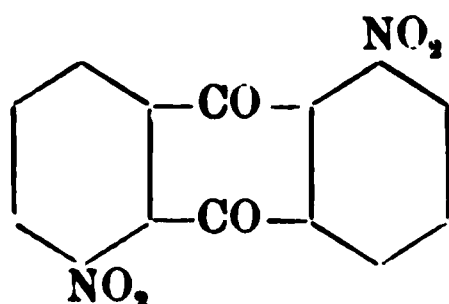
Man erhitzt z. B. 10 kg Anthrachinon- $\beta$ -karbonsäure mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B., 12 kg Natriumnitrit und 10 kg krystallisierter Borsäure auf ca. 200—230°, bis die Gasentwicklung beendet ist, und die Flüssigkeit eine tiefrote Färbung angenommen hat. Man gießt hierauf in Wasser zum Kochen, und filtriert die abgeschiedene Chinizarinkarbonsäure aus Eisessig umkrystallisiert wird. Geht man vom wasserfreien Anthrachinon monosulfosauren Natrium aus, so bekommt man die Chinizarinsulfosäure, die man durch Aussalzen isolieren muß.

Überträgt man diese Reaktion auf das  $\beta$ -Oxyanthrachinon, indem man 10 kg  $\beta$ -Oxyanthrachinon<sup>3</sup> gelöst in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat, 10 kg Borsäure und 13 kg Natriumnitrit erwärmt, bis die Lösung intensiv gelbrot gefärbt hat, so findet man als überraschendes Ergebnis nicht, wie man vermuten sollte, hauptsächlich Purpurin, sondern Alizarin bildet, ein Umstand, der sich nur dadurch erklären läßt, daß die salpetrige Säure reduzierend auf die  $\beta$ -Oxygruppe wirkt. Um das Chinizarin

<sup>1</sup> D. R.-P. 81244. — <sup>2</sup> D. R.-P. 81245. — <sup>3</sup> D. R.-P. 84505.

<sup>4</sup> D. R.-P. 86630.

gebildeten Purpurin zu trennen, zieht man letzteres durch Aluminiumaus. Durch Umkrystallisieren des getrockneten Rückstandes aus ält man das Chinizarin in reiner Form. Führt man die gleiche t dem von RÖMER<sup>1</sup> zuerst dargestellten Dinitroanthrachinon<sup>2</sup>

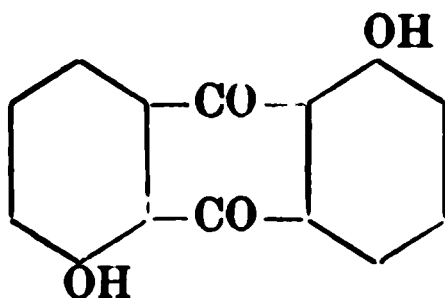


et sich in ebenso leichter und glatter Weise Nitrochinizarin.

Patentschrift 65182 war das Verfahren beschrieben, dem zufolge n durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei relativ niedriger direkt in Hexaanthrachinon bzw. dessen Schwefelsäureester überd. Die Entstehung von niedriger hydroxylierten Anthrachinonen er den angegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Man h durch Schwächung oder Erschwerung<sup>3</sup> der oxydierenden Wirkung lsäureanhydrids erreichen, daß der Bildung von Hexaoxyanthrachinon iner ganzen Anzahl von niedriger hydroxylierten Anthrachinonen , wie im Jahre 1897<sup>3</sup> gefunden wurde. Die zu diesem Zwecke e Abänderung des Verfahrens besteht in der Ausführung der ei Gegenwart von Borsäure, und ferner wird das Anhydrid nicht Form, sondern als Oleum von 75—95% SO<sub>3</sub>-Gehalt verwendet. en ist auch eine höhere Reaktionstemperatur, nämlich 70—100° l.

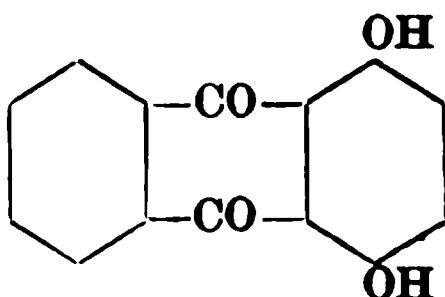
hier schrittweisen Oxydation scheinen sich zunächst hauptsächlich n neben wenig Chinizarin, dann ein Trioxanthrachinon u. s. w. zu Das Anthrarufin hat bekanntlich die beiden Hydroxylgruppen in hiedenen Kernen, ist ein binucleares Oxyanthrachinon, und die iureoxydation des Anthrachinons kann somit je nach den Bedingungen, en sie zur Verwendung gelangt, die Anlagerung von mehreren gruppen bald an einen, bald an beide Ringe veranlassen.

zum Anthrarufin



, löst man in einem eisernen Druckkessel mit Rührwerk 50 kg n und 20 kg bei 100° getrockneter Borsäure in 1000 kg Oleum SO<sub>3</sub>-Gehalt. Man erhitzt den geschlossenen Kessel während i auf 100°, wobei im Innern ein Druck von 5—7 Atmosphären Hierauf läßt man erkalten, vermischt die Schmelze unter Kühlung kg Schwefelsäure von 60° B. und gießt sie in Wasser. Der ab: Niederschlag, welcher die Anthrachinone in Form ihrer Schwefel-

säureester enthält, wird abfiltriert, gewaschen, in heißer verdünnter Lauge gelöst und filtriert. Zurück bleibt unangegriffenes Anthrachinon. Filtrat wird kochend mit Schwefel- oder Salzsäure zersetzt und der erhaltene Niederschlag, welcher vorwiegend aus Anthrarufin neben einer Menge Chinizarin



und höher hydroxylierten Anthrachinonen besteht, abfiltriert. Die Darstellung des Anthrarufins bzw. die Trennung der einzelnen Oxyanthrachinone geschieht durch Behandeln mit entsprechenden Lösungsmitteln oder fraktioniertes Ausfällen der alkalischen Lösung.

#### b) Schwefelsäure und Naphtalin nebst Derivaten (sowie Zuhilfenahme poröser Substanzen).

Durch Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure erhält man, wie bekannt ist, Sulfosäuren. Aber oberhalb 200° tritt, wie nunmehr gefunden worden ist, Zerfall des Naphtalinmoleküls ein. Die Schwefelsäure wirkt unter diesen Bedingungen anders, nämlich oxydierend, und es entstehen Sulfophthalsäuren und Phtalsäure neben schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser.

Beabsichtigt man in vorwiegender Menge Phtalsäure zu erhalten, empfiehlt sich der Zusatz des diese Reaktion am günstigsten beeinflussenden Metallsalzes, nämlich des Quecksilbersulfats oder auch des Quecksilbers. Man beachte doch, daß die Auffindung dieser billigsten und darum so wertvollen Phtalsäuredarstellung die Folge davon ist, daß beim Sulfieren von Naphtalin im Sulfierungsgemisch ein Quecksilberthermometer zerbrach, worauf die giftige Wirkung des Quecksilbers erkannt wurde, die aber mancher, dem ein solches „Unglück“ passiert wäre, in seinem Ärger gewiß übersehen hätte.

Außerdem ist es gut, die Temperatur auf über 300°, bzw. bis zum völligen Wegdestillieren der Schwefelsäure zu steigern. Das Quecksilbersulfat wirkt dabei offenbar in der Weise, daß es die Abspaltung der Sulfogruppe aus der zunächst gebildeter Sulfophthalsäure begünstigt.

Der große technische Wert einer billigen Phtalsäuredarstellung beruht darauf, daß das Imid der Säure durch Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung in Anthranilsäure, wie wir von Seite 827 her wissen, übergeführt werden kann. Anthranilsäure ist aber das Ausgangsmaterial für die Indigosynthese, und so kann man diesen Farbstoff aus dem in beliebigen Mengen zugänglichen und daher billigen Rohmaterial Naphtalin gewinnen.

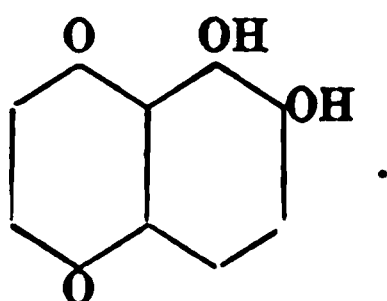
Man arbeitet, wenn man vorwiegend Phtalsäure erhalten will,<sup>1</sup> folgendermaßen: 100 Teile Naphtalin werden mit 1500 Teilen Schwefelsäuremonohydrat und 50 Teilen Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillationsapparat

<sup>1</sup> D. R.-P. 91202.

. Bei etwa 200° ist der Beginn der Oxydation zu konstatieren, sind die Oxydationserscheinungen deutlich wahrnehmbar; aus gewordenen Naphtalinsulfosäurelösung entweichen schweflige Säure.

Man steigert man die Temperatur auf 300° und darüber und erhält so lange, bis der Inhalt des Destilliergefäßes dickflüssig geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand aller frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt enthält je nach der Trockenheit mehr oder weniger Sulfophtal- entstandene Phtalsäure, bzw. deren Anhydrid und auch ein Teil Isäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus, und läßt filtrieren oder Zentrifugieren davon trennen.

Naphtazarin ist die Grundlage eines wertvollen schwarzen Farbstoffes.



Nach der Darstellung nach ist es ein Dioxynaphtochinon und der Handelsfarb-Bisulfitverbindung dieses Körpers. Es ist schon im Jahre 1861 erhalten worden. Das Ausgangsmaterial für seine Darstellung ist 1,5-Dinitronaphtalin, das auf die verschiedenste Art in dieses übergeführt werden kann. Wir finden im Buche die hierzu geeignetsten Verfahren, erstens die sich hier anschließende Oxydation mit Schwefelsäure auf einem Kieselgur, und zweitens die, für die Schwefelsäureoxydation (schnitt „Reduzieren“) das Oxydationsmittel ist, bei welcher letzterem wir späteres über die chemische Seite der Reaktion mitteilen werden. Es ist zu beachten, daß poröse Körper reaktionsbefördernd wirken, worauf die katalytische Wirkung (siehe dort) konzentrierter Schwefelsäure auf aromatische Körper, wie Benzol, Anilin, Naphtylamin in Gegenwart von Kieselgur<sup>2</sup> beruht, konnte nicht voraussehen lassen, daß man, wie OESINGER<sup>3</sup> gefunden hat, einen ganz anderen Verlauf erhält, wenn man aromatische Nitrokörper, wie  $\alpha$ -Dinitronaphtalin, ihr unterwirft. Hier tritt nicht Sulfierung, sondern eine äußerst glatte Oxydation der Nitrogruppen ein, es bildet sich Naphtazarin. Wir finden im Buchschnitt auch weitere Methoden zu dieser Darstellung aus Dinitronaphtalin, die entweder in der letzteren Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unter Bildung lästiger Nebenprodukte oder mit schwach rauchender Schwefelsäure bei hoher Temperatur unter schlechter Ausbeute bestehen. Diese Verfahren von schwerwiegender Natur fallen nun nach OESINGER bei Verwendung von Kieselgur, wie Kieselgur oder Tierkohle als Kontaksubstanzen fort. Es ist zu bemerken, daß Schwefelsäuremonohydrat und Kieselgur oder Tierkohle auf dem

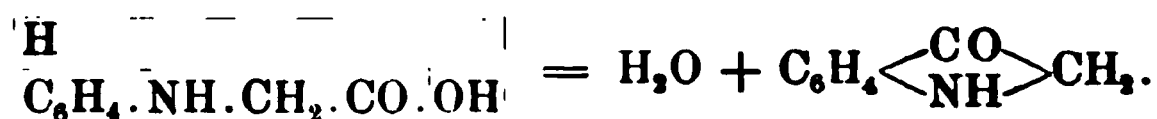
Wasserbade tritt Reaktion ein; bisher ist folgendes Verfahren wegen der Schnelligkeit, mit welcher es sich vollzieht, wohl das beste:

100 kg  $\alpha$ -Dinitronaphtalin werden in 1000 kg Schwefelsäuremonohydrat verteilt und hierzu 800 kg rauchende Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt ohne jede Vorsichtsmaßregel zugegeben. Nach einigem Umrühren giebt man zu dem Gemisch 50 kg gut geglühtes trockenes Kieselgur oder Tierkohle, läßt 2 Stunden stehen, wobei Schwefeldioxydentwicklung stattfindet, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis kein schwefligsaures Gas mehr entweicht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird sodann in 2500 Liter Wasser eingetragen, einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich etwas ungesättigter Naphtazarinschwefelsäureester verseift. Man läßt erkalten, filtriert und wäscht gut aus. Der Niederschlag wird zur Trennung vom Kieselgur oder der Tierkohle in 20 kg Natronlauge von 40° B. und 500 Liter Wasser gelöst und aus dem Filtrat durch Säuren das Naphtazarin ausgeschieden.

c) Schwefelsäure als gleichzeitiges Oxydations- und Kondensationsmittel.

Derjenige Fall, in welchem diese Doppelwirkung der Schwefelsäure am meisten Interesse erregt hat, ist jener, in welchem sie dazu dient, Phenylglykokoll in Indigo und zwar sogleich in Form des im Wasser leicht löslichen Indigkarmins, das ist indigdisulfosaures Natrium, überzuführen. Das Arbeiten nach diesem Verfahren erwies sich aber für die ihm anfangs zugeschriebene praktische Bedeutung als zu teuer. Die allmähliche Entwicklung dieser interessanten Synthese sehen wir aus folgendem:

Im Jahre 1890 wies HEUMANN<sup>1</sup> darauf hin, daß Phenylglykokoll ein Material sei, welches durch Wasserabspaltung in Pseudoindoxyl übergehen könne



Die Durchführung der Reaktion gelang ihm durch Schmelzen von 1 Teil Phenylglykokoll mit 2 Teilen Ätzkali. Die Lösung der Schmelze lieferte in dann unter dem oxydierenden Einfluß der Luft Indigo.



Fast zu gleicher Zeit gelangten BIEDERMANN und LEPETIT<sup>2</sup> und dergleichen LEDERER<sup>3</sup> auf demselben Wege zum gleichen Resultat. In ähnlicher Weise verläuft auch die allerdings sehr schlechte Ausbeuten gebende Synthese des Indigos durch Verschmelzen von Monobromacetanilid  $\text{BrH}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit Ätzkali nach FLIMM.<sup>4</sup> Auch hier ist im Ausgangsmaterial die Anordnung der Atome eine solche, daß sie die Zwischenbildung von Indoxyl verständlich macht. Dagegen ergab die Benutzung anderer Kondensationsmittel für Phenylglykokoll, wie Chlorzink oder konzentrierte Schwefelsäure negative Resultate.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> B. 23. 3044. — <sup>2</sup>B. 23. 3289. — <sup>3</sup>J. pr. Ch. 2. 42. 383.

<sup>4</sup>B. 23. 60. — <sup>5</sup>B. 23. 3044.

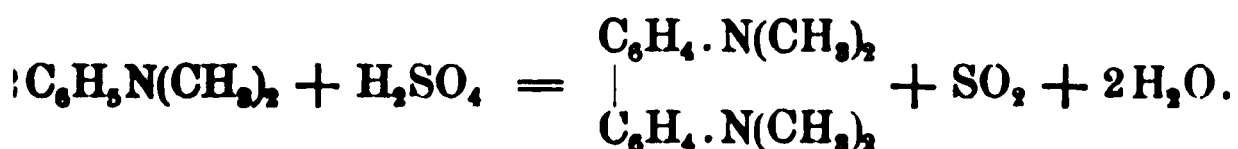
wendung von gewöhnlicher Schwefelsäure, sowie von monohydratischer Schwefelsäure entsteht keine Spur Indigo oder in Indigo überführbarer Farbstoff. Anders verhält sich aber die Sache bei Verwendung anhydridhaltiger Schwefelsäure.<sup>1</sup> Rauchende Schwefelsäure führt das Phenylglykokoll mit Leichtigkeit in Indigo oder vielmehr direkt in die Sulfosäure über.

Wie wenn Alizarin mit rauchender Schwefelsäure oxydiert wird, findet eine Oxydation unter Entwicklung von schwefliger Säure statt, die zugleich eine Kondensation verbunden ist. Schon beim Behandeln von Phenylglykokoll mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte tritt eine schweflige Säure, indem die wahrscheinlich zunächst gebildete Indoxyl-Säure oder dessen Schwefelsäureester unter Bildung von Sulfosäure oxydiert wird.

Am besten verwendet man eine rauchende Säure von hohem Anhydridgehalt, weil in diesem Falle die Synthese mit besonderer Leichtigkeit verläuft. Wenn man z. B. das mit einem passenden Verdünnungsmittel, z. B. Wasser, fein verriebene Glykokoll in rauchende Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt, welche die Eigenschaft besitzt, weit unter 0° abgekühlt, in flüssiger Form zu bleiben, bei -5° einträgt, so vollzieht sich bereits bei dieser Temperatur die Reaktion. Das Glykokoll geht sofort in eine gelbe Lösung über, die alsbald den intensiv blauvioletten Ton der Indigolösung annimmt. Man entfernt den überschüssigen Schwefelsäureanhydrid durch Verdünnen mit Wasser von 66° B. verdünnt, wobei sich der Geruch nach schwefliger Säure verflüchtigt.

Die besten Resultate erhält man bei folgender Art des Arbeitens. 1 Teil Glykokoll wird mit der zwanzigfachen Menge Sand fein zerrieben, und bei niedriger Temperatur in die zwanzigfache Menge rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt eingetragen und zwar derart, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches während des Prozesses 30° nicht wesentlich übersteigt. Wenn alles eingetragen ist, wird die gelbe Masse zur Entfernung des Anhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt, und die Lösung auf Eis gegossen, der Sand abfiltriert, und aus der nunmehr farbigen Lösung das Indigokarmin durch Zusatz von Kochsalz ausgeschieden. Der Farbstoff scheidet sich sofort in reinem Zustande aus.

Bei ähnlichen Kondensationen auch gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure anwendbar sein kann, ergibt sich daraus, daß als MICHLER und PHTHALANILIN mit dem 3—4fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 180—210° erhitzt, sich unter dauerndem Abköcheln von schwefliger Säure Tetramethylbenzidin gebildet hatte.



Der Erfolg der Reaktion von Indigokarmin mit konzentrierter Schwefelsäure hängt von der Reinheit des Indigokarmin ab, ersehen wir aus den Mitteilungen TÖHL'S.<sup>3</sup> Man gibt reines Thiophen in konzentrierte Schwefelsäure ein, und gießt,

sobald sich stark schweflige Säure entwickelt, in Wasser, so erhält man ganz schlechter Ausbeute ein wenig Dithienyl.



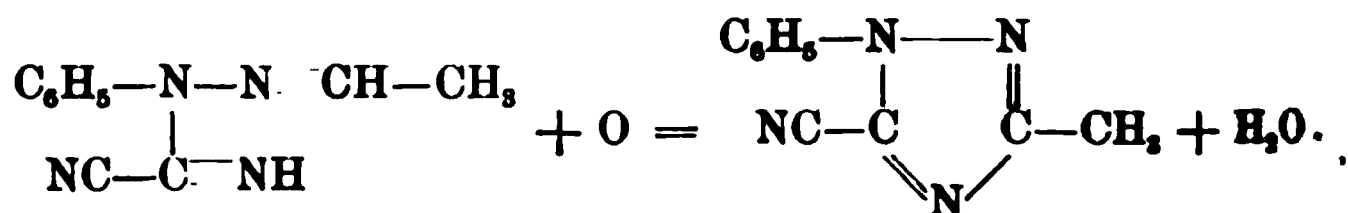
Setzt man der Schwefelsäure auch nur 5% Wasser zu, so erhält man gar nichts mehr von diesem. Geht man aber zu rauchender Schwefelsäure über, so giebt schwach rauchende Säure die besten Ausbeuten. Dann 5 g reines Thiophen in ungefähr 50 ccm in Eiswasser stehende rauchende Säure eingetragen. Sobald sich schweflige Säure entwickelt, auch hier in Wasser gegossen, und nachherige Wasserdampfdestillation liefert reichliches Dithienyl.

### Silberacetat.

Im Silberacetat hat TAFEL<sup>1</sup> ein sehr brauchbares Mittel zur Überführung von Piperidin- und Tetrahydrochinolinderivaten in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinderivate aufgefunden. 2,5 g reines Piperidin wurden in 10prozentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer von Kaliglas 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes weicht Kohlensäure, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer Silber Niederschlag vorhanden, und die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Sie wird filtriert, das Silber mit wenig Wasser gewaschen, das Filtrat mit viel festem Kaliumacetat versetzt und direkt destilliert. Es geht ein noch piperidinhaltiges Pyridin über. In gleicher Weise erhielt er Conyryn aus Coniin.

### Silbernitrat.

Nach BLADIN<sup>2</sup> wird Äthylidendicyanphenylhydrazin durch Silberacetat (Eisenchlorid) leicht in Phenylmethylcyantriazol übergeführt.



Wird es nämlich in Alkohollösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Silbernitratlösung versetzt und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers mit Wasser versetzt, so fällt das Phenylmethylcyantriazol aus und kann durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gereinigt werden.

### Silberoxyd.

Nach BAMBERGER erhält man aus Nikotin Nikotyrin in allerdings schlechter Ausbeute durch Oxydation mit Ferricyankalium. BLAU<sup>3</sup> nachdem auch ihm andere Mittel sehr schlechte Ausbeuten gaben, so erhielt er besseren Resultaten, daß er je 40 g Nikotin mit dem aus 170 g Silbernitrat gefällten und ausgewaschenen feuchten Silberoxyd in 4

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 43. 250. und B. 24. 3067. — <sup>2</sup> B. 25. 185. — <sup>3</sup> B. 27.



endierte und im Wasserbad am Rückflusskühler erhitze. Nach zeigt sich Entwicklung von Kohlensäure, nach weiteren 10 bis ist diese beendet und auch alles Silberoxyd reduziert. Das wird schließlich durch Destillation im luftverdünnten Raume rein

nehr als durch das Oxyd allein werden aber Oxydationen mit enwart von Alkali ausgeführt.

ichtet KILIANI,<sup>1</sup> daß die Einwirkung des Oxyds auf verdünntes selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 60°, nur sehr gering war. hielt er reichliche Mengen Glykolsäure, als er die Oxydation in Lösung vornahm. Eine Lösung von 10 g Glycerin von 85% in Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat vermischt, dann das aus 60 g bereitete Silberoxyd zugegeben und diese Mischung im Wasserbad auf 60° erwärmt, worauf nach 4 Stunden sämtliches Oxyd war. Nach dem Einleiten von Kohlensäure wurde vom gefällten Carbonat abfiltriert, und aus dem Filtrat von diesem krystallisierte Eindampfen glykolsaurer Kalk. Ausbeute 4,6 g an diesem, was Verfahren ein sehr ausgiebiges für die Glykolsäuredarstellung ist.

ammoniakalische Silberlösungen sind bekanntlich das beste Mittel zur Reduktion von Aldehyden, resp. zu ihrer Überführung in die entsprechenden Säuren, wobei das Silber metallisch abgeschieden wird. Nach TOLLENS<sup>2</sup> ist eine solche Lösung am besten so: Man löst 1 Teil Silber-10 Teilen Wasser und 1 Teil Ätznatron ebenfalls in 10 Teilen Wasser. Gleiche Gewichtsteile dieser Lösungen mischt man miteinander und in Ammoniak tropfenweise, bis das Silberoxyd gelöst ist, hinzu. Die Lösung ist in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Man hüte sich Silberlösung, Ammoniak und Natron ad libitum anzuwenden; auch nie eine solche Lösung verdunsten, da das sich bildende Knallgas die höchsten gefährlicher Explosionen werden kann.

W. V. VON NHORN<sup>3</sup> mitteilt, haben sich der Ausarbeitung einer einigermaßen guten Methode zur Überführung des Dihydrobenzaldehyds in die Säure mancherlei Schwierigkeiten in den Weg gestellt, was nicht zu überwinden ist. Galt es doch, eine Oxydationsmethode aufzufinden, bei der beiden an den Dihydrobenzaldehyd  $C_6H_5 \cdot H_2 \cdot CHO$  angelagerten Kohlenstoffatome intakt bleiben und nur die Aldehyd- in die Carboxylgruppe übergeführt werden sollte. Das Verfahren, bei dem er schließlich stehen blieb, ist das folgende: 12 g Silbernitrat werden in einem Liter Wasser gelöst und 20 g 25prozentige Natronlauge hinzugegeben. Zusatz von ca. 52 ccm Ammoniak löst man das ausgefällte Silber auf einen ganz minimalen Rest auf und giebt jetzt zu dem Oxyd noch 2 g Dihydrobenzaldehyd. Man läßt die Flüssigkeit nun bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich ein silberner Spiegel gebildet hat, säuert alsdann mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt, läßt wieder erkalten und extrahiert jetzt mit Äther. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels hinter-

bleibt die mit Ätherdämpfen etwas flüchtige Dihydrobenzoesäure als Öl, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, der gelegentlich noch Spuren Dihydrobenzaldehyd anhaften, zu deren Entfernung die Säure in Soda auflöst und die alkalische Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Säuert man hierauf an, so fällt die Dihydrobenzoesäure zum Teil in Krystallen aus, die letzten Anteile werden durch Extraktion mit Äther isoliert. Besonders sei noch hervorgehoben, daß die Ausbeuten an Dihydrobenzaldehyd sehr verschlechtern, wenn man mehr als 2 g Aldehyd in einer Operation oxydieren versucht.

### Silbersulfat.

KANN und TAFEL<sup>1</sup> teilen mit, daß zur Rückverwandlung von Indol in nicht hydrierte Indole weder Quecksilberacetat noch Silberacetat brauchbar sind. Beide Reagenzien wirken zwar sehr leicht auf Hydroindol, aber die Oxydation verläuft dabei nur zum kleinsten Teil in der gewünschten Richtung. Als einzig wirklich brauchbares Mittel haben sie die Darstellung des betreffenden Hydroindols mit der berechneten Menge Silbersulfat gefunden.

Das Silbersulfat zersetzt sich dabei nach der Gleichung:



sodafs also auf 2 Mol. der Base nur 1 Mol. Silbersulfat notwendig ist. Bei der Oxydation von Dihydromethylketol  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$  wurden 5 g der Base mit Silbersulfat und so viel trockenem Kieselgur (ca. 2 g) verrieben, da eine pulverige Masse entstand. Diese wurde in einem Fraktionskolben in freier Flamme erhitzt, wobei unter ziemlich heftiger Reaktion neben einer geringen Säure und Wasser ein rasch krystallinisch erstarrendes Öl entstand, während Silber neben teerigen Substanzen zurückblieb. Dieses Öl liess sich sodann als Methylketol  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$  identifizieren. Die Ausbeute bei diesem Verfahren beträgt 50% zu betragen.

### Silbersuperoxyd.

Silbersuperoxyd<sup>2</sup> mag ebenfalls ein brauchbares Oxydationsmittel sein. Man erhält es durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silberoxyd oder elektrochemischem Wege aus Silbernitrat, wobei es sich in der Salpetersäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löst, die sehr energisch oxydierend wirkt.

### Stickstofftetroxyd.

Nach COHEN<sup>3</sup> lassen sich aromatische Aldehyde aus den entsprechenden Alkoholen mittels Stickstofftetroxyds gewinnen. Letzteres kann gasförmig oder in Chloroform gelöst zur Anwendung kommen. Zur Darstellung z. B. von o-Nitrobenzaldehyd wird 1 Mol. Stickstofftetroxyd in der 10fachen Menge Chloroform gelöst und die Lösung mit 1 Mol. o-Nitrobenzylalkohol versetzt.

<sup>1</sup> B. 27. 826. — <sup>2</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 12. 180.

<sup>3</sup> Franz. Brev. 268 902.

mischt, worauf sich die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur

diese Oxydation auch bei anderen Alkoholen so leicht vor sich  
hier angegeben ist so wird sie sicher viel Anwendung finden, denn  
igkeit der Ausführung würde sie alle übrigen für den Zweck be-  
ethoden übertreffen. Daß der speziell genannte Aldehyd Aus-  
ial für die französische Indigosynthese, ist bereits öfters erwähnt.

### Sulfomonopersäure.

ahre 1898<sup>1</sup> gab die Badische Anilin- und Sodafabrik bekannt,  
aus Persulfaten ein Oxydationsmittel herzustellen vermag, welches  
tlich von allen bis dahin bekannt gewordenen Mitteln dadurch  
let, daß es imstande ist, die Amidogruppe primärer aromatischer  
Nicht wie das Persulfat durch Hydroxyl zu ersetzen, sondern direkt  
uppe und weiter zur Nitrogruppe zu oxydieren. So entsteht mit  
us Anilin in wässriger, kalter und neutraler Lösung fast momentan  
trosobenzol. Dieses neue Oxydationsmittel ist also ein Umwand-  
; der in den Persulfaten enthaltenen Überschwefelsäure.  
em Resultate führte die Beobachtung, daß beim Versuch, aus  
die darin enthaltene Säure durch eine stärkere Mineralsäure, wie  
der Salpetersäure, in Freiheit zu setzen, bei gewissen Konzen-  
r Mineralsäure eine bis dahin nicht beobachtete Umwandlung

und Zusammensetzung der sich hierbei bildenden Substanz ist  
mit Sicherheit festgestellt, heißt es weiter. Von der in den Per-  
haltenen Säure unterscheidet sie sich außer durch die höchst  
ische Nitrosobenzolreaktion auch durch eine relativ größere Be-  
in saurer und geringere Beständigkeit in neutraler oder alkalischer  
urch ihre Unfähigkeit, ein schwer lösliches Kaliumsalz zu bilden,  
ihr die charakteristische Reaktion der Persulfate fehlt, nämlich in  
ösung aus Anilin ein orangebraunes unlösliches Oxydationsprodukt  
1, dessen gelbe salzsaure Lösung beim Erhitzen in ein bleibendes  
schlägt. Im übrigen teilt sie mit den Persulfaten die leichte Zer-  
, namentlich in der Wärme, und die gewöhnlichen Oxydations-  
Freimachen von Chlor, Brom, Jod aus den entsprechenden Haloid-  
. w.

die Darstellung des neuen Oxydationsmittels aus den Persulfaten  
bedient man sich hierzu wohl am besten der Schwefelsäure. Je  
Menge und Konzentration und der Zeitdauer der Einwirkung ver-  
Darstellung mehr oder minder schnell und vollständig. Wendet  
hnliche konzentrierte Schwefelsäure in solcher Menge an, daß das  
sich vollständig darin löst, so ist die Umwandlung schon binnen  
linuten nahezu vollständig, während sie bei Anwendung einer Säure  
spez. Gew. etwa 3 Stunden erfordert und mit einer Säure von  
Gew. selbst nach 24 Stunden noch sehr unvollständig ist. Die  
g von verdünnter Säure empfiehlt sich indessen nicht wegen der

mit der Verzögerung der Reaktion stets verbundenen allmählich eintretenden Zersetzung, die sich durch die fortschreitende Bildung von Wasserstoffoxyd kennzeichnet.

Man trägt deshalb in 20 Gewichtsteile gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure 18 Gewichtsteile gepulvertes Kaliumpersulfat nach und nach unter Umrühren und Vermeidung einer Temperaturerhöhung im Laufe einer Stunde ein. Die Mischung wird erforderlichenfalls noch weiter gerührt. Eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Eiswasser und Neutralisieren mit Natriumkarbonat beim Vermischen mit wässriger Anilinlösung außer dem sofort sich bildenden und durch Aufkochen leicht zu wachsenden Nitrosobenzol keine erhebliche Menge des von etwa noch vorhandenem Persulfat herrührenden orangebraunen Oxydationsproduktes giebt. Handelt es sich um eine Verwendung dieses so entstandenen Oxydationsmittels in neutraler Lösung, wie z. B. zum Zweck der Darstellung von Nitrosobenzol aus Anilin, so wird die resultierende Mischung in 100 Teilen Eiswasser gelöst und mit gepulvertem Natriumkarbonat ein wenig vor oder nach dem Zusatz der zu oxydierenden Substanz neutralisiert. Ein Überschuss von Alkali bewirkt eine überaus schnelle Zersetzung.

Fernere Angaben über das neue Oxydationsmittel finden sich in zwei weiteren Patenten,<sup>1</sup> in deren zweitem mitgeteilt wird, daß das Mittel sich auch bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bildet, wenn man es auf einer bestimmten vorgeschriebenen Weise ausführt.

Die Aufklärung der Konstitution des geheimnisvollen Oxydationsmittels brachten die glänzenden Untersuchungen von BAEYER und VILLIGER, die wir bereits beim Kaliumpersulfat erwähnt haben.

Die neue Säure hat die Formel  $\text{SO}_3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} - \text{OH} \end{smallmatrix}$ , ist also ein Superoxid, wie das Wasserstoffsuperoxyd  $\text{HO}-\text{OH}$  ein solches ist. BAEYER und VILLIGER haben in ihrer Arbeit auch die Nomenklatur der Superoxide festgelegt, und dieser zufolge heißt das Wasserstoffsuperoxyd jetzt Hydroperoxyd und die neue Säure Sulfomonopersäure. Im Verlaufe der Arbeit ergab sich, daß sie bei der weiteren Beschäftigung mit dem „CAROSchen Reagens“ gefunden haben, daß das wirksame Prinzip desselben nichts anderes als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, da man eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man konzentrierte Schwefelsäure in eine wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gießt, oder in die eine Natrium- oder Bariumsuperoxyd einträgt.

Die Darstellung des Reagens kann daher auch so erfolgen, daß Wasserstoffsuperoxyd, etwa 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltend, unter guter Kühlung mit fünfmal so viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Es entsteht das Hydrat der Sulfomonopersäure. In diesem Verhältnis verhält sich dieses Gemisch auch ähnlich, wie das flüssige Reagens, das wir beim Kaliumpersulfat hörten, d. h. wie ein Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser.

Mit Wasser verdünnt, fällt das neue Reagens aus Jodkaliumlösung sofort Jod als schwarzes Pulver, vorausgesetzt, daß genügend viel Reagens vorhanden ist, während ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter

<sup>1</sup> D. R.-P. 110249 u. 110575. — <sup>2</sup> B. 33. 2480.

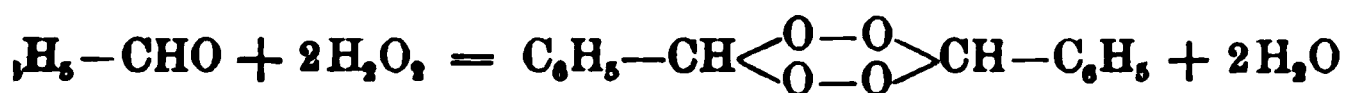
dies nie thut. Verdünnt und mit Soda nahezu neutralisiert, reagiert mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

Die Sulfomonopersäure haben sie nun Superoxyde aller Art dargestellt. Und weiter gelang es ihnen mit Wasserstoffsuperoxyd (siehe dort) zum Diäthylperoxyd zu kommen.

Zur Darstellung von Acetonsuperoxyd werden 3 ccm gewöhnliches medizinisches Wasserstoffsuperoxyd unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. 1 ccm dieser Mischung, mit Eis abgekühlt, setzt ein Tropfen Aceton sofort einen krystallinischen Niederschlag von Acetonsuperoxyd. Gegenwart von Alkohol verlangsamt die Reaktion, wirkt aber nicht. Dieses Acetonsuperoxyd ist von dem, welches man mittels Wasserstoffsuperoxyd (siehe dort) und Salzsäure erhält, verschieden.<sup>1</sup> Auf dem gleichen Wege haben sie auch Diäthylperoxyd, Methylketon u. s. w. in ihre Superoxyde übergeführt. Im allgemeinen lassen sich aus Ketonen 3 Klassen von Substanzen, einfache Superoxyde, gemischte Superoxyde und Laktone.

Studien über das Verhalten von Aldehyden fanden sie,<sup>2</sup> daß sich diese dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyd und der Sulfomonopersäure gegenüber ähnlich wie Ketone dem Wasserstoffsuperoxyd zeigt, was schon bekannt war, keine besondere Schwierigkeit, Aldehyde zu oxydieren, Sulfomonopersäure giebt mit Aldehyden (siehe dort) je nach den Bedingungen Superoxyde oder Oxydationsprodukte. Aus dem Wasserstoffsuperoxyd des Acetaldehyds erhält man, wenn man 1 g reines zehnteiliges Wasserstoffsuperoxyd mit 2 g Schwefelsäurehydrat mischt und 1 g Acetaldehyd zusetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich eine milchige Verbindung ab; erwärmt man jetzt, bis sich reichlich Dämpfe entwickeln und kühlt dann rasch mit Eis, so verwandelt sich diese in eine Krystallmasse, welche sehr flüchtig ist, unter 100° schmilzt und beim Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodiert. Wahrscheinlich ist die Substanz ein Diacetaldehydperoxydhydrat, die Krystalle ein Diacetaldehydperoxyd.

Dibenzaldiperoxyd kommt man, wenn man 50 g Wasserstoffsuperoxyd (2,6%) mit 50 g Alkohol und 200 g Schwefelsäurehydrat mischt. Nach Kühlung mit Eiswasser 7,5 g Benzaldehyd mit einem Male zufließen. Flüssigkeit trübt sich beim Umschütteln milchig, wird aber nach



Abfiltrieren eines Krystallpulvers wieder klar. Die Substanz wurde durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Fällen in Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 1/3 des angewendeten Benzaldehyds. Die Substanz ist in warmem Chloroform, Eisessig u. s. w. ziemlich leicht löslich und scheidet sich in Prismen oder Nadeln ab. In Alkohol und Ligroin sehr schwer, leichter in Äther löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Man hatte früher durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit reinem

<sup>1</sup> B. 859. — <sup>2</sup> B. 33. 2481.  
298. 292.

Wasserstoffsuperoxyd eine Substanz dargestellt, die sich aus aldehyd und 1 Mol. Hydroperoxyd bildet,



der jetzt der Name Dibenzalperoxydhydrat zukommt.

### Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd ist von BAEYER und VILLIGER <sup>1</sup> genannt worden, wie wir von den vorangehenden Mitteilungen monopersäure wissen. Schon dort wurde erwähnt, daß viele Substanzen mit dieser Säure auch mit Hydroperoxyd allein zu erhalten sind; wir hier zuerst zwei Beispiele für seine Oxydationswirkung auf Substanzen, die sich in Gegenwart von Alkali vollzieht.

Zur Darstellung von Diäthylperoxyd  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  wurden <sup>2</sup> Natriumsulfat<sup>1</sup> mit 250 g Hydroperoxyd von etwa 12 Gewichtsprozent in einer Maschine geschüttelt und portionenweise 360 g 50prozentige Salzsäure gesetzt, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 20° nicht überschreitet, sich bei dem Schütteln Sauerstoff entwickelt, bedient man sich einer seitlich tubulierten Flasche, die in dem nach oben gerichteten ein weites Glasrohr trägt. Die Operation ist beendet, wenn Hydroperoxyd mehr nachweisen läßt, was nach 11 Stunden der Fall war. Das Produkt wurde darauf unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 55—75° übergehende Fraktion enthält das Diäthylperoxyd, und dem Siedepunkt des Wassers geht Alkohol, etwas unzersetztes Sulfat und Äthylhydroperoxyd zugleich mit Wasserdämpfen über.

Die zwischen 55 und 75° siedende Fraktion wurde durch Waschen mit Wasser und Natronlauge von Alkohol und Äther befreit und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die 32,5 g Substanz wurde darauf einer mehrmaligen Fraktionierung unterworfen, gingen bei 63—64° unter 710 mm Druck über. Der Vorlauf bis 63° über und enthielt wahrscheinlich Spuren von Äther bei 64—67°. Da beide Portionen, deren Gewicht nahezu ganz gleich verhielten, ist anzunehmen, daß sie im wesentlichen Diäthylperoxyd bestehen, sodaß die Ausbeute ungefähr 30 g beträgt.

PECHMANN und VANINO<sup>2</sup> haben zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd 100 ccm käuflicher, ca. 10prozentiger Wasserstoffsulfat-Lösung so lange mit der nötigen Menge Natronlauge geschüttelt, bis sich der entstehende farblose krystallinische Niederschlag vermehrte und der Geruch nach Benzoylchlorid vermindert wurde. Das Superoxyd wurde aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 103,5°. A. 100. 100. Theorie. Ebenso verhält sich Phtalylchlorid.

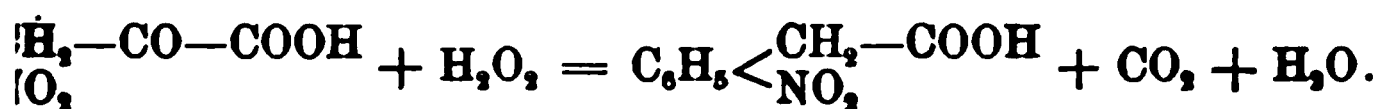
<sup>1</sup> B. 33. 3388. — <sup>2</sup> B. 27. 1511.



Wasserstoffsuperoxyd ist auch sonst ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, in dem sich viele Oxydationen quantitativ durchführen lassen. Wie Nitrosäure von gewisser Konzentration gelöst zur Entstehung der Nitrosäure führt, haben wir bei dieser kennen gelernt. Wenn sich oxydierende Stoffe nicht mit ihm mischen lassen, kann man nur mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels Erfolge erwarten, was also dem allgemein giltigen Gesetz entspricht (siehe Seite 135).

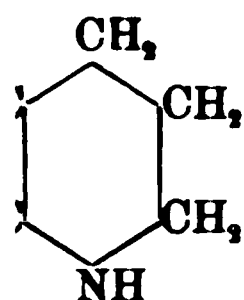
Die Einwirkung begünstigende Überträger erweisen sich Platin- und Eisensalze. Einen etwaigen Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd kann man wohl am besten durch Zugabe von frisch gefälltem Manganhydrat.

Wie in der Einleitung dieses Abschnittes erwähnte Oxydation der Brenztraubensäure hat REISSERT<sup>1</sup> so ausgeführt, daß er die 20fachen Menge verdünnter Natronlauge löste, und so lange Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Portionen zusetzte, bis die rote Lösung entstand. Der Verlauf der Reaktion entspricht der Gleichung

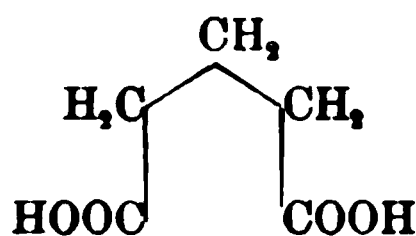


Hier wird die Ketongruppe aus der längeren Seitenkette einfach durch Wasserstoff in Form von  $\text{CO}_2$  herausgenommen und die Reste der Kette verbleiben, eine gewiß merkwürdige Oxydationswirkung, zumal sie so einfach verläuft. Säuert man nämlich an, und äthert aus, so erhält man Nitrophenyllessigsäure.

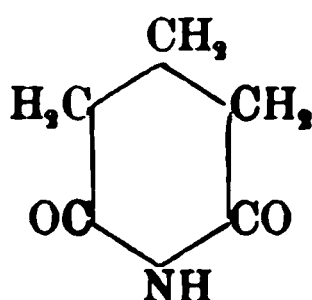
Interessant ist die merkwürdige Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf vollständig hydrierte Körper verlaufen, wobei die zugesetzte Menge einen großen Einfluß ist. Als WOLFFENSTEIN<sup>2</sup> Piperidin mit der doppelten Menge Wasserstoffsuperoxyds versetzte, nahm das Gemenge erst eine stark saure Reaktion an und verlor den Piperidingeruch vollständig. Die Untersuchung des Reaktionsgemisches ergab die Bildung von Glutarsäureamid.



Piperidin



Glutarsäure



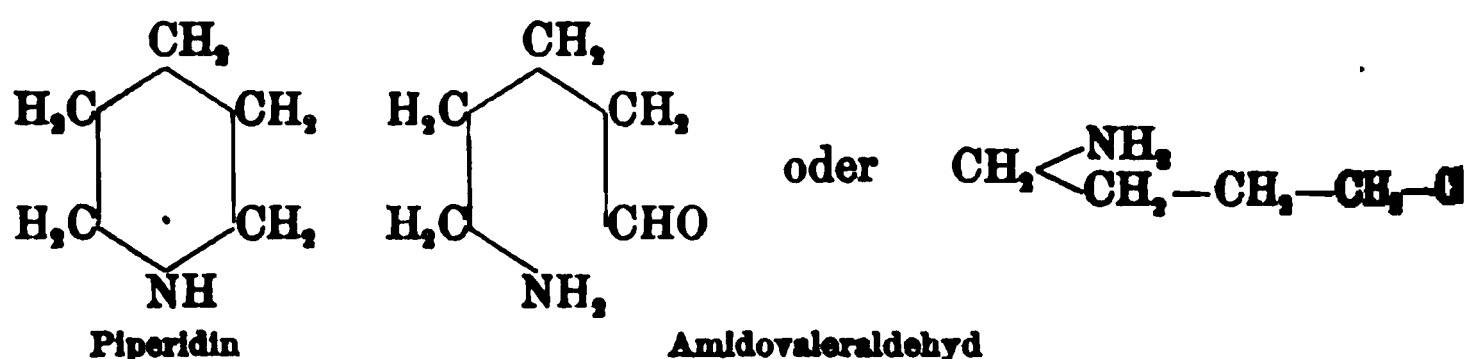
Glutarimid

Die Bildung der Glutarsäure aus dem Piperidin dokumentiert sich durch die Öffnung des Piperidinringes, der Losreißung des Stickstoffs in der Ammoniak und der Überführung zweier  $\text{CH}_2$ -Gruppen in die Carboxylgruppen, als eine ziemlich energische Reaktion und daher strebte eine Klärung der wahrscheinlich intermediär entstandenen Reaktionsstufen.

Zu diesem Zwecke wurde Piperidin mit einer Menge Wasserstoffsuperoxyd

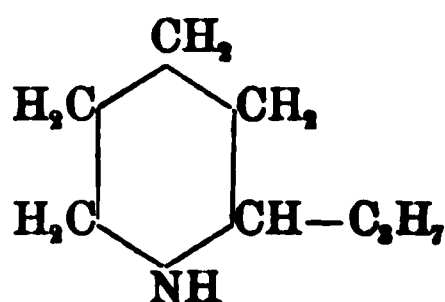


oxyd versetzt, die nur genügte, ein Atom Sauerstoff in das Piperidin einzuführen. Nach 24stündiger Einwirkung war die sogar von der entwicklung begleitete Reaktion zu Ende und das Wasserstoff verbraucht. Der Geruch nach Piperidin war fast verschwunden; die Lösung indessen noch schwach basisch. Das so erhaltene Produkt zeigte nun die überraschende Eigenschaft stark reduzierend zu doppelt überraschend, da weder das Piperidin diese Eigenschaft besitzt noch durch das zugesetzte oxydierende Wasserstoffsuperoxyd aus dem nur durch einen tiefergehenden Eingriff eine Verbindung mit solcher Eigenschaft entstanden sein konnte. Die reduzierende Verbindung war mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wurde vom mitübergegangenen Piperidin getrennt, das die salzsauren Salze in absolut alkoholischer Lösung mit Platinchlorid versetzt wurden, welches nur das Piperidinchlorid fällte. Die weitere Untersuchung lehrte dann, daß der Ring aufgespalten und dem Piperidin Amidovaleraldehyd erhalten worden war.



Ausbeute an Aldehyd etwa 40%.

Als er das Coniin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ , welches Propylpiperidin ist,

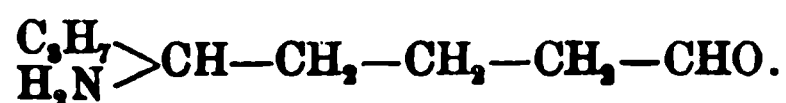


in gleicher Weise mit 1 Atom Sauerstoff behandeln wollte, war die Er-  
ganz ungenügend, weil das Coniin in der Wasserstoffsuperoxydlösung  
löslich ist.<sup>1</sup> Er suchte deshalb nach einem Lösungsmittel für Coniin  
dünnter Wasserstoffsuperoxydlösung, welches außerdem gegen die Ox-  
wirkung der letzteren beständig sein mußte. Allen diesen Anforderungen  
entsprach das Aceton, welches nur von starkem Wasserstoffsuperoxyd  
gegriffen wird.

Es wurden z. B. 30,5 g Coniin in 405 Wasser und 270 g Aceton  
gelöst und mit 305 g 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt.  
erhält so eine klare Lösung, in der das Wasserstoffsuperoxyd mit 1  
prozentiger Stärke zur Wirkung kommt. Dieses obige Mengenverhältnis  
auch bei der ferneren Verarbeitung von ca. 150 g Coniin auf den  
aldehyd beibehalten. Nach ca. 8 Tagen, besonders bei Zusatz von  
Platinschwamm, war das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht und der

<sup>1</sup> B. 28. 1459.

fast ganz verschwunden. Auch hier hatte sich nunmehr, und Ausbeute von 16%, der  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -amidovaleraldehyd gebildet



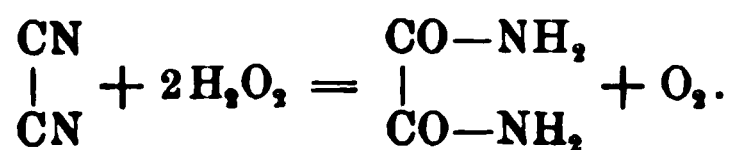
chlufs an den Platinschwamm wollen wir das Eisen als Überträger lernen.

Bei Bromoxydation her ist uns bekannt, daß RUFF<sup>1</sup> glukonsaures Natrium als Brom und Bleikarbonat zu Arabinose oxydierte. Er konnte den Erfolg auch mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenacetat als Überträger. Dazu verwendete er statt Brom und Bleikarbonat auf 30 g glukonsaures Natrium 270 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 1,19% Sauerstoff. 6 g. 5% Eisen enthaltende basische Ferriacetatlösung. Liefs es 3 Tage bei ca. 38° stehen, so fiel der größte Teil von selbst aus, und man hat vor der weiteren Verarbeitung der Lösung, durch frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat den Überträger Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, was in wenigen Stunden geschehen kann. Die Ausbeute betrug bei dieser Art der Oxydation 1,5 g. Arabinoseoxim.

Auf andere Körperklassen wirkt es in typischer Weise ein. So folgt aus den Versuchsungen RADZISZEWSKIS,<sup>2</sup> daß die Nitrile von ihm in Amide übergeführt werden. Die Oxydation erfolgt durch Sauerstoff.

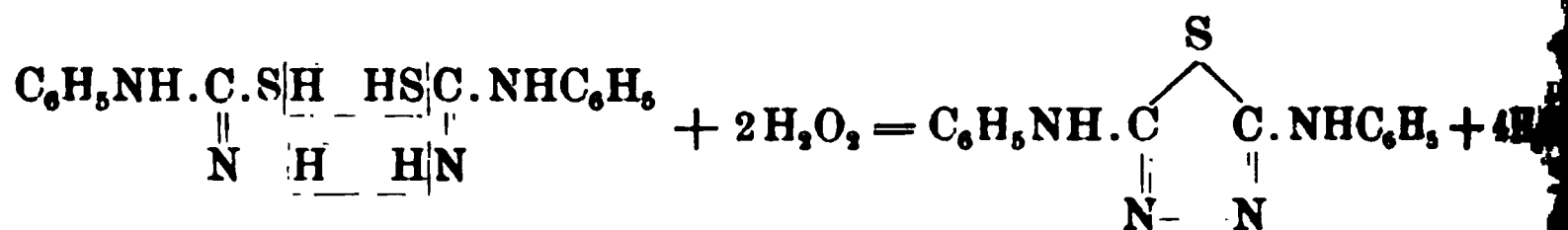


werden. Die Einwirkung erfolgt hier besonders leicht in alkalischer Lösung bei einer Temperatur von etwa 40°. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsuperoxyd Benzonitril und etwas Kalilauge fügt, so verwandelt sich bei Schütteln nach einigen Minuten die ganze Masse des Nitrils quantitativ in Benzamid. Selbst Cyangas geht durch 3prozentige Wasserstoffsuperoxyd und Zufügen eines Tropfens Kalilauge quantitativ in Oxamid über.



REICH<sup>3</sup> erhielt beim Behandeln von Nitrosoresorcin mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge Nitroresorcin.

REICH hat mit Wasserstoffsuperoxyd Phenylthioharnstoff folgendermaßen oxydiert: 5 g dieses Materials wurden in kochendem 50prozentigem Wasser gelöst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40 ccm 10prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung in mehreren Portionen allmählich in die Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel, von welchem abfiltriert wird. Das noch warme Filtrat wird mit Kalilauge neutralisiert, worauf sich quantitativ das Dianilidodiazothiol



In Rücksicht auf die große Schwierigkeit, Benzol direkt zu Phenol oxydieren, ist von theoretischem Interesse, daß LEEDS<sup>1</sup> Benzol 60stündiges Kochen mit 1,2prozentigem Wasserstoffsuperoxyd teilweise in Phenol überführte



(Bei der Gelegenheit sei auf die erstaunliche oxydierende Kraft des Körpers hingewiesen, der diese im Laboratorium kaum durchführbare Oxydation mit Leichtigkeit leistet. Den ersten direkten Übergang von Benzol in Phenol haben nämlich SCHULTZEN und NAUNYN<sup>2</sup> bei Fütterung von Hunden mit Benzol beobachtet, indem sie nach dessen Eingabe im Harn dieser Tiere Phenol abzuscheiden vermochten.)

### Zinkpermanganat.

GUARESCHI<sup>3</sup> hat 150 g Thioaldehyd in Portionen von 25—50 g in 400 ccm Wasser suspendiert und mit 450 g Zinkpermanganat in 6 l Wasser oxydiert. Die komplizierten Resultate wichen von den mit Kaliumpermanganat erhaltenen ab.

Wie wir sehen, haben außer Kaliumpermanganat bisher also auch Natriumpermanganat und Zinkpermanganat Verwendung gefunden. Vielleicht wird ein weiteres Studium der Permanganate als Oxydationsmittel nicht uninteressant. Wie Natriumpyrochromat dem Kaliumpyrochromat, Silicowolframsäure der Phosphorwolframsäure vorzuziehen ist, mögen auch in manchen Fällen die Salze der Übermangansäure Vorzüge von ihrem Kaliumsalz haben.

### Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid haben POIRRIER und CHAPPAT<sup>4</sup> zur Oxydation von Methylanilins verwendet. Sie gaben zu 1 Teil desselben allmählich 6 Teile einer konzentrierten Lösung des letzteren und erhitzten so lange, bis die Masse dick wurde. Das Zinn fällten sie durch Alkali, und der Rest wurde durch Aussalzen abgeschieden.

Im vorangehenden finden wir die Darstellung folgender Oxydationsprodukte beschrieben.

Acenaphtylen aus Acenaphten . . . . .	
Acetaldehyd aus Äthyläther . . . . .	
„ „ Äthylamin . . . . .	
Acetantranilsäure aus Acetoluid . . . . .	

<sup>1</sup> B. 14. 977.

<sup>2</sup> Reicherts und Dubois-Reymonds Archiv 1870, 406, und P. Ar. 12. 224.

<sup>3</sup> Ann. 222. 305. — <sup>4</sup> Franz. Brev. 71970.

.Oxydieren.		937
	Seite	
. . . . .	821	
Aceton . . . . .	931	
Kresol . . . . .	838	
han . . . . .	884	
erkaptan . . . . .	914	
hinaxolin aus Äthylthiotetrahydrochinaxolin . . . . .	904	
hysulfoxyd . . . . .	908	
n . . . . .	831	
äure . . . . .	806	
. . . . .	883	
l . . . . .	878	
gen Benzolkohlenwasserstoffen . . . . .	795. 813.	837
oluolen . . . . .		814
aus Dinitroanthrachinon . . . . .		920
. . . . .		806
säure . . . . .		861
Benzol . . . . .		821
Glykol, Rohrzucker . . . . .		810
Methan . . . . .		883
us Weinsäure . . . . .		811
us Nitrosomethylamidobenzol . . . . .		840
ure aus Benzylen- $\psi$ -thioharnstoff . . . . .		935
midobenzolsulfosäure . . . . .		821
aus Succinimid . . . . .		888
Pikolinsäureamid . . . . .		827
us Piperidin . . . . .		934
egen Oxydationsmittel . . . . .		797
ethylkresol . . . . .		814
. . . . .		877
Oxanthranol . . . . .		844
Dioxybenzoesäure . . . . .		917
Oxychrysazin . . . . .		817
Phtalimid . . . . .	827.	888
athrachinon . . . . .		921
onsäure . . . . .	824.	935
us Azoxybenzaldehyd . . . . .		874
onitril . . . . .		935
eidung des . . . . .		793
benzylchlorid . . . . .		805
ibenzylanilin . . . . .		837
oluol . . . . .	813. 837.	883
us Benzaldehydhydraxon . . . . .		904
ifuroin . . . . .		877
mxol . . . . .		821
eptanaphtenkarbonsäure . . . . .		826
exahydromellithsäure . . . . .		826
us Trithioameisensäurephenylester . . . . .		866
benzil . . . . .		805
aus Thioxanthon . . . . .		874
us Benzoylchlorid . . . . .	932.	804
mxylchlorid . . . . .		827
henylessigsäure . . . . .		827
us Propylbenzol . . . . .		838
n aus Tetrabromanthracen . . . . .		875
iolalsäure . . . . .		856
aus Bromphenylhydroxylamin . . . . .		841
ntsäure . . . . .		886
erylalkohol . . . . .		896
Chinolylakrylsäure . . . . .		862
ixarin . . . . .		919
athrachinonkarbonsäure . . . . .		920



	Seite
aus Gallussäure . . . . .	886
aus Glukose . . . . .	824
„ Stärkexucker . . . . .	824
„ Traubenzucker . . . . .	828
aus Piperidin . . . . .	933
„ . . . . .	933
hyd aus Glycerin . . . . .	882
re aus Glycerin . . . . .	909
is Glycerin . . . . .	823
, Glycerinblei . . . . .	824
aus Glycerin . . . . .	927
aus Lävulose . . . . .	903
us Harnsäure . . . . .	883
re aus Opiansäure . . . . .	806
chinon aus Anthrachryson . . . . .	918
chinon aus Alizarin . . . . .	919
„ Anthrachinon . . . . .	853
„ Anthrachryson . . . . .	816. 853. 918
„ Dinitroanthrachinon . . . . .	919
„ Dioxybenzoesäure . . . . .	917. 918
„ Oxybenzoesäure . . . . .	918
dehyd aus Homosaligenin . . . . .	835
dehyd aus Propylbenzol . . . . .	838
carbonsäure aus Salicylsäure . . . . .	871
phenylglykokoll . . . . .	924
äureester aus Indoxylsäureester . . . . .	839
idigo . . . . .	900
e aus Cholalsäure . . . . .	856
yd aus Isobutylalkohol . . . . .	873
re aus Isobarbitursäure . . . . .	822
ol aus Methylphenylnitrosamin . . . . .	850
erhalten gegen Oxydationsmittel . . . . .	797
yd aus Metaxylol . . . . .	795
e aus Metaxylol . . . . .	835
isäure aus Jodbenzoesäure . . . . .	866
talsäure aus Jodterephthalsäure . . . . .	908
re aus Kamphernatrium . . . . .	886
säure aus Kampher . . . . .	907
ilfonessigsäure aus Sulphydantoin . . . . .	846
l aus Hydrazobenzil . . . . .	904
bonsäureester aus Dihydrokollidinkarbonsäureester . . . . .	913
dehyd aus dioxysebacinsäurem Barium . . . . .	807
yd, Abscheidung des . . . . .	793
iure aus Milchzucker . . . . .	823
arbonsäure aus Hydrokollidindikarbonsäureester . . . . .	913
re aus Myricylalkohol . . . . .	896
Menthol . . . . .	873
aus Methan . . . . .	884
aus Acetamid . . . . .	827
idon aus Pyridinjodmethyhat . . . . .	850
nkarbonsäure aus Dimethylchinolin . . . . .	833
nkarbonsäure aus Dimethylfurazan . . . . .	868
us Dihydromethylketol . . . . .	928
ochinolin aus Nitroisochinolinjodmethylat . . . . .	922
akridiniumoxydhydrat aus Methylhydrophenylakridin . . . . .	913
propionsäure aus Butyltoluol . . . . .	907
isatinsäure aus Methylindol . . . . .	822
ol aus Phenylmethylpyrazol . . . . .	868
carbaminsäure aus Propylen- $\psi$ -thioharnstoff . . . . .	822
Oxydation und Bestimmung der . . . . .	811
us Propylalkohol . . . . .	878

Myristicinaldehyd aus Myristicin . . . . .	
Naphtalinsulfosäuren aus Naphtalinsulfiden . . . . .	
Naphtalintetrasulfosäure aus Naphtylamintrisulfosäure . . . . .	
Naphtalsäure aus Acenaphten . . . . .	
Naphtaxarin aus Dinitronaphtalin . . . . .	
Naphlochinonsulfosäure aus Amidonaphtolsulfosäure . . . . .	
„ „ Naphthohydrochinonsulfosäure . . . . .	
Nikotyrin aus Nikotin . . . . .	
Nitranilin aus Diazobenzollösung . . . . .	
Nitrobenzaldehyd aus Dinitrodibenzylsulfanilsäure . . . . .	
„ „ Essigsäurenitrobenzylester . . . . .	
„ „ Nitrobenzylalkohol . . . . .	807.
„ „ Nitrosomethyl-o-nitrobenzol . . . . .	
„ „ Nitrotoluol . . . . .	814. 836.
„ „ Nitroximtsäure . . . . .	
Nitrobenzaldehydsulfosäure aus Dinitrodistilbendisulfosäure . . . . .	
Nitrobenzoesäure aus Nitrotoluol . . . . .	794. 808.
Nitrobenzylalkohol aus Nitrobenzylacetat . . . . .	
Nitrobromphenylglycidsäure aus Nitrobromphenylmilchsäuremethylester . . . . .	
Nitrochinizarin aus Dinitroanthrachinon . . . . .	
Nitrochinon aus Nitrobenzol . . . . .	
Nitrohippursäure aus Glykokoll und Nitrobenzoylchlorid . . . . .	
Nitronaphtol aus Nitrosonaphtol . . . . .	
Nitrooxybenzoesäure aus Nitrooxyximtsäure . . . . .	
Nitrophenylbrenztraubensäure, Verhalten gegen Oxydationsmittel . . . . .	
Nitrophenyllessigsäure aus Nitrophenylbrenztraubensäure . . . . .	
Nitrosobenzol aus Anilin . . . . .	
Nitrothymol aus Nitrosothymol . . . . .	
Nitroximtsäure aus Nitrobenzylidenaceton . . . . .	
Norpinaldehyd aus Oxypinsäure . . . . .	
Oktonitril aus Nonoxylsäure . . . . .	
Opiansäure aus Hydrastin . . . . .	812.
„ „ Narkotin . . . . .	
Oxamid aus Cyan . . . . .	
Oxybenzaldehyd aus paratoluidinsulfosaurem Natrium . . . . .	
Oxydimethylharnsäure aus Theobromin . . . . .	
Oxymenthylsäure aus Menthon . . . . .	
Oxyphenylpropionsäurelaktone aus Zimtsäure . . . . .	
Oxywrightin aus Wrightin . . . . .	
Oxobenzol aus Benzol . . . . .	
Parafuchsin aus Paraleukanilin . . . . .	
Pentaoxyanthrachinondisulfosäure aus Tetraoxyanthrachinondisulfosäure . . . . .	
Pentose aus Hexose . . . . .	824. 830.
Pentosazon aus glukonsaurem Calcium . . . . .	
Phenol aus Benzol . . . . .	847.
Phenylacetaldehyd aus Phenylchlormilchsäure . . . . .	
Phenylazokarbonamid aus Phenylsemikarbazid . . . . .	
Phenylbenzoinäthyläther aus Triphenylvinylalkohol . . . . .	
Phenylglycerinsäure aus Zimtsäure . . . . .	
Phenylglycinkarbonsäure aus Acetolylglycin . . . . .	
„ „ Nitrosotolylglycin . . . . .	
Phenylmethylcyantriazol aus Äthylidencyanphenylhydrazin . . . . .	
Phenylpyrazolin aus Phenylpyrazolidin . . . . .	
Phtalonsäure aus Naphtalin . . . . .	852.
Phtalsäure aus Benzol . . . . .	821.
Phtalsäure aus Naphtalin . . . . .	792. 852.
„ „ Toluylsäure . . . . .	
Phtalylsuperoxyd aus Phtalylchlorid . . . . .	
Pikrinsäure aus Phenol . . . . .	
„ „ Trinitrobenzol . . . . .	
Pimelinsäure aus Menthon . . . . .	877.



	Seite
Aldehyd aus Coniin . . . . .	935
Alizarin . . . . .	910
aus Pyrogallol . . . . .	849. 913
skarbonsäure aus Dichinolylin . . . . .	834
Piperidin . . . . .	899. 914. 926
Nitrosoresorcin und Resorcin . . . . .	812
Abscheidung des . . . . .	793
resäure aus Toluolsulfamid . . . . .	853
us Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon . . . . .	890
re aus Naphtalin . . . . .	922
yd aus Dichlorparaxylo . . . . .	805
aus Tetrahydroterephthalsäure . . . . .	826
„ Xylilenalkohol . . . . .	863
axon aus Diäthylhydrazin . . . . .	904
phtalsäure aus Tetrabromxylo . . . . .	867
ion aus Phenylendiamin . . . . .	845
oxidin aus Dimethylanilin . . . . .	925
oxolkarbonsäure aus Pentamethylbenzol . . . . .	906
achinon aus Alizarin . . . . .	916
„ Anthragallol . . . . .	816. 911
achinondisulfosäure aus Diamidosulfoanthraflavinsäure . . . . .	809. 842
hyd aus Thiotolen . . . . .	838
n aus Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan . . . . .	830
tolylimid aus Ditolyltolylendiamin . . . . .	877
inbenzoesäure aus Toluolsulfamid . . . . .	853
l aus Xylol . . . . .	837
aus Tetrahydrotoluylsäure . . . . .	826
säure aus Chloral . . . . .	912
resäure aus Trinitrotoluol . . . . .	910
ylnatriumsuperoxyd aus Pikrylchlorid . . . . .	896
cin aus Dinitrosoresorcin . . . . .	913
drocymol aus Terpeneol . . . . .	871
aphtazoniumhydroxyd aus Triphenyläthohydronaphtochinoxalin . . . . .	842
oliumchlorid aus Formaxylbenzol . . . . .	799
ure aus Lävulose . . . . .	903
Isoeugenol . . . . .	901
Acetylkresol . . . . .	838
lten der, gegen Oxydationsmittel . . . . .	835
Abscheidung des . . . . .	793
aus Zimtalkohol . . . . .	882
s Benzytidenaceton . . . . .	823

## Reduzieren.

Als reduzierende Mittel sind etwa folgende verwendet worden:

Alkoholische Kalilauge, Aluminium, Ameisensäure, Ammoniumsulfid, Ameisensäure.  
Blei.  
Chromoxydul.  
Eisen, Eisenacetat, Eisensulfat, Eisenoxalatkalium.  
Formaldehyd.  
Hydroxylamin.  
Jodphosphor, Jodwasserstoffsäure.  
Kupfer.  
Lävulinsäure.  
Magnesium.  
Natrium, Natriumamalgam, Natriumbisulfit, Natriumhydrosulfit, Natriummethyolat, Natriumsulfid.  
Palladiumwasserstoff, Phenylhydrazin, Phosphor, Phosphorige Säure, Phosphorpentasulfid, Phosphortrisulfid.  
Schwefel, Schwefelsesquioxid, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure.  
Traubenzucker.  
Zink, Zinkamalgam, Zinkstaub, Zinn, Zinnchlorür.

Auch hinsichtlich der Reduktion gilt die schon bei der Oxydation machte Bemerkung, daß ihr Ersatz durch geeignete Umsetzungen in manchen Fällen zu besseren Resultaten führen kann, als die beste Methode in Ausführung.

### Alkoholische Kalilauge.

Die Wirkung der Alkohole als Reduktionsmittel beruht auf ihrem Umlagengang in den zugehörigen Aldehyd, wodurch 2 Wasserstoffatome disponibel werden. Die Wirkungsweise des Äthylalkohols wird danach durch folgende Gleichung versinnbildlicht.

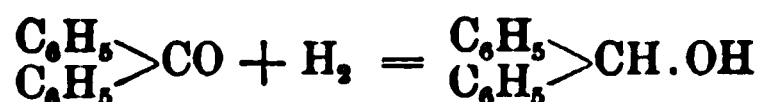


Reine Alkohole wirken nur bei sehr hoher Temperatur in diesem Sinne praktisch brauchbare Reduktionsmittel sind sie erst in Gegenwart von Kalilauge (weit weniger gut Natronlauge, siehe weiterhin).

starke methyl- oder äthylalkoholische Kalilauge erhält man am besten durch Vermischen höchst konzentrierter wässriger Lauge mit

die Reduktionswirkungen der Alkohole an sich sind wir durch

richtig. man 1 g Benzophenon mit 5 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden in geschmolzenen Rohr auf mindestens 300—320° und destilliert nach Abaktion den Alkohol ab, so lassen sich im Destillat große Mengen Benzaldehyd nachweisen, während der Rückstand sich als Benzhydrol



welches schon nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. Auf diese Weise lässt sich das Diphenylketon in Fluorenalkohol über-

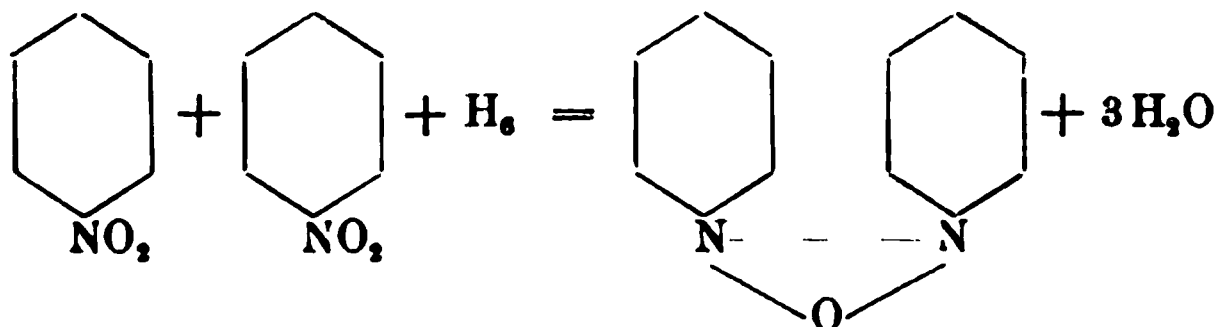
führen. Die Einwirkung von Amylalkohol auf Benzophenon unter den gleichen Bedingungen konnte in den Teilen des Destillats, welche bei 90—100° übergehen, Benzaldehyd mit aller Schärfe nachgewiesen werden, während Methylalkohol diese Weise keinen Formaldehyd lieferte.

Benzaldehyd wird unter diesen Bedingungen nicht zu Benzylalkohol. Ebenso entsteht beim Erhitzen des Alkohols für sich auf 340° kein Benzaldehyd.

Diese Methode könnte also in Ausnahmefällen als Mittel für die Überführung von Ketonen in den zugehörigen Alkohol in Betracht kommen.

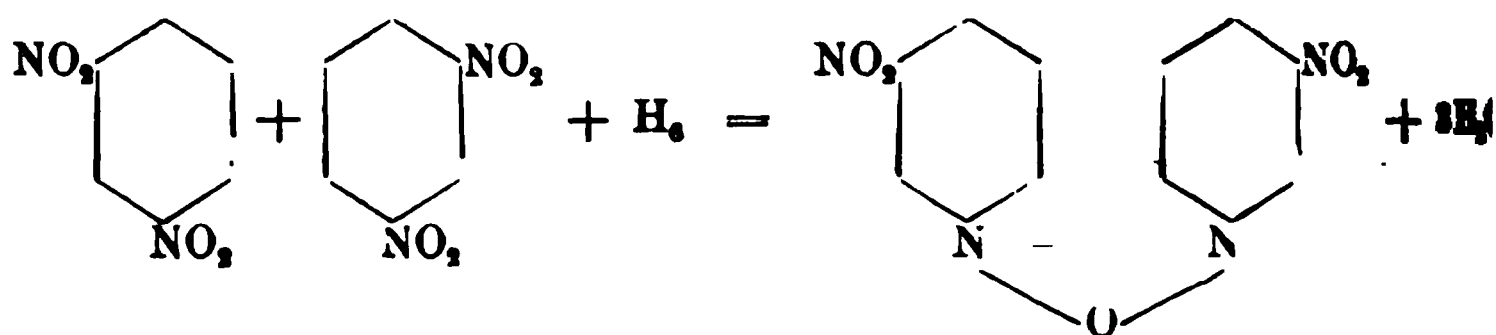
DE BRUYN<sup>3</sup> hat festgestellt (siehe Seite 146), dass methyllösliche Lösungen von Natriummethylat sich monatelang in Gefäßen mit Wasser unverändert halten, sich auch an der Luft nicht färben, während unlösliche Lösungen sich bald an der Luft dunkel färben, und hat sich auch daran nachgewiesen, dass das entsprechende bei der Reduktion von Nitroverbindungen durch Alkoholate zu beobachten ist, wie wir im nächsten Abschnitt sehen.

Man hat Nitrobenzol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zuerst in Nitrobenzol



Später hat MICHLER<sup>4</sup> gezeigt, dass man beim Erhitzen von Nitrobenzol mit äthylalkoholischem Natron nur harzartige Produkte erhält, während KLINGER und PITSCHKE<sup>5</sup> methylalkoholisches Natron denselben Nitrobenzol der erwarteten Weise in Dinitroazoxybenzol umwandelt,

<sup>1</sup> 1476. — <sup>2</sup> B. 26. 269. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 1. 36. 93. — <sup>4</sup> B. 7. 423. 5251.



aber erst nach 48 stündigem Kochen. Dadurch, daß LOBBY die Art d. wirkens des Äthylats alsdann etwas modifizierte, um der Umsetzung in die Produkte vorzubeugen, konnte er nun an dem m-Dinitrobenzol in eklatanter Weise die Verschiedenheit im Reduktionsvermögen der beiden Alkohole zeigen, hat nämlich den Nitrokörper nicht mit äthylalkoholischem Natron gekocht, sondern zu seiner auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung, welche 100 g auf 1 l Alkohol von 96% enthielt, eine sehr konzentrierte, wässrige Lösung von 40 g Ätznatron von 55° gefügt und den Kolben sich selbst überlassen. Die Temperatur steigt erst ein wenig, dann fällt sie in 20 Minuten bis 54° ab, bleibt diese Temperatur während ungefähr einer Stunde bestehen, ein Beweis, daß eine Reaktion stattfindet.

Das Reaktionsprodukt ist ziemlich reines Dinitroazoxybenzol. Unter gleichen Umständen wirkt nun methylalkoholisches Natron nicht in derselben Weise ein; solches ist begreiflich gegenüber der Wahrnehmung von LOBBY und PITSCHKE, daß man 48 Stunden kochen muß, ehe die Reduktion vollständig ist. Von WILLGERODT war schon vorher darauf hingewiesen worden, daß methylalkoholisches Kali auf p-Chlor- und -Bromnitrobenzol stark reduzierend einwirkt als äthylalkoholisches Kali. Auch LOBBY hat diese Verschiedenheit im Verhalten der zwei Alkohole öfters in seinen Versuchen beobachtet, wo durch direkte Substitution die Oxymethyl- und Oxyäthylgruppen in Nitrokörper eingeführt worden ist. Da nun Lösungen von Kali in Äthylalkohol stärker reduzieren als solche von Natron, so ist es einleuchtend, daß man in die Nitrogruppe enthaltende Körper Oxyalkyl durch Substitution einführen wünscht, d. h. also, wenn man derartige Körper esterifizieren will, man sich vorzugsweise des methylalkoholischen Natrons bedienen muß; es sich jedoch andererseits darum, die Nitrogruppe zu reduzieren, so ist es angezeigt, äthylalkoholisches Kali zu verwenden.

Erhitzt man nach BERTHELOT<sup>1</sup> Japankampfer  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (einen Monokampfer) mit alkoholischer Kalilauge auf 180°, so geht er in Bornylalkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$  den zugehörigen Alkohol über. (Doch erreicht man diesen Zweck weit bequemer durch Natrium<sup>2</sup> in alkoholischer Lösung.)

Alkoholische Kalilauge dient fast nur zur Gewinnung von Azoxen aus Nitroverbindungen. Sie ist aber durchaus nicht etwa das einzige brauchbare Mittel, wie wir bei der arsenigen Säure sehen werden.

Die praktische Ausführung der schon erwähnten Reduktion des Nitrobenzols gestaltet sich etwa folgender Art.

Man löst 1 Teil Nitrobenzol in 5—6 Teilen starkem Alkohol, mit 1 Teil festem Ätznatron und kocht schließlich einige Zeit. Dann destilliert man den Alkohol ab, bis die hinterbleibende Flüssigkeit

<sup>1</sup> Ann. Ch. Ph. 356. 78. — <sup>2</sup> Ann. 230. 225.

ten trennt. Die obere braune Schicht wird so lange mit Wasser bis sie krystallinisch erstarrt, und aus ihr erhält man durch Umquantitativ reines Azoxybenzol. Die Ausbeute<sup>1</sup> kann bis 40% Azol betragen.

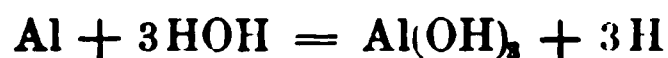
und SCHACHTBECK<sup>2</sup> verwendeten Methylalkohol. Zur Darstellung von Nitrotoluols wurden von ihnen 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung von Natriumcarbonat in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem Wasserbade im Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wird sodann abdestilliert, und das zurückbleibende Nitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinterbleibende wurde darauf mit Äther ausgeschüttelt, und dessen Rückstand nach dem Verdunsten krystallinisch.

Natriummethylat ist ein besonderer Abschnitt gewidmet, siehe dort.

### Aluminium und Aluminiumamalgam.

Aluminium ist von CURTIUS und JAY<sup>3</sup> versuchsweise an Stelle von Zink verwendet worden, ohne daß sich ein besonderer Vorzug desselben gezeigt hätte. Anders liegen jedoch die Verhältnisse hinsichtlich des Aluminiums. Die Kenntnis dieses Reduktionsmittels, welches in elegantester Weise in Nitroverbindungen und zu sekundären Amiden und Ketonen führt, verdanken wir WISLICENUS und KAUFMANN.<sup>4</sup> Sie haben schon COHEN und ORMANDY<sup>5</sup> 6 Jahre vor ihnen in einer Zeitschrift bekannt gegeben, daß, wenn man Quecksilber mit Salzsäure versetzt, keine Reaktion eintritt; daß dagegen durch Einbringen des Metalls in die Lösung eines Quecksilbersalzes eine sehr rasche Oberflächenvergrößerung hervorgerufen wird. In wenigen Sekunden bedeckt sich nach ihnen die Oberfläche des Metalls mit einer anhaftenden Schicht metallischen Quecksilbers und dieses amalgamierte Aluminium bildet ein elektrolytisches Element, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt. Sie geben an, daß das Amalgam sich als energisches Reduktionsmittel für organische Substanzen verwenden läßt. Es reduziert nach ihnen Nitrobenzol mit großer Heftigkeit zu Anilin. Es verwandelt Säurechloride (aromatische) in Öle, welche einen süßen Geruch und hohe Siedepunkte besitzen. Aus diesen, durch einen Prioritätsstreit hervorgerufenen Mitteilungen geht wohl nur das eine hervor, daß sie nicht gewußt haben, welches das neue Reduktionsmittel sie in Händen hatten.

WISLICENUS und KAUFMANN kamen bei ihrer Absicht, das Bedürfnis nach einem praktikablen völlig neutralen Reduktionsmittel und -Verfahren für allgemeine Anwendbarkeit zu befriedigen, zu der berechtigten Erkenntnis, daß das jetzt leicht zugängliche Aluminium die günstigsten stöchiometrischen und chemischen Eigenschaften für diesen Zweck besitzt, zumal es durch Berührung mit Quecksilber die Fähigkeit gewinnt, sich energisch nach dem Schema



<sup>1</sup> Z. 328. — <sup>2</sup> B. 22. 835. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 27.

<sup>4</sup> Z. 328. — <sup>5</sup> B. 28. 1505.

Diese merkwürdige Veränderung der chemischen Eigenschaften des miniums durch die Berührung mit Quecksilber ist schon vor langer Zeit beobachtet, und dann bis in die neueste Zeit hinein öfters wieder erwähnt worden, wie aus der von ihnen in zeitlicher Reihenfolge zusammengestellten Litteratur ersichtlich ist.

Mehr und mehr macht sich, wie WISLICENUS<sup>1</sup> in einer ausführlichen Mitteilung über das Verfahren hervorhebt, das Bedürfnis nach einem neuen Reduktionsmittel geltend. Reduktionsmittel, welche nascenten Wasserstoff als wirksames Agens zu liefern haben, bedingen mehr oder minder die Acidität oder Alkalität der Reaktionsflüssigkeit. Wo dieses keine Nachteile oder geradezu Vorteile bringt, wird man die altbewährten Mittel beibehalten. Wo jedoch die kleinen Unvollkommenheiten der Methoden oft sehr beschränkende Wege zu wertvollen Substanzen und Reaktionen verschließen können, wie wir z. B. daraus, daß erst im Jahre 1894 BAMBERGER durch Kochen von Nitrobenzol mit Zinkstaub (siehe bei diesem) und Wasser, also durch Reduktion, das Phenylhydroxylamin erhielt.

Es sei dem Verfasser gestattet, darauf hinzuweisen, daß noch im Jahre 1891 V. MEYER<sup>2</sup> von der Möglichkeit der Gewinnung von Phenylhydroxylamin nicht festsetzte, denn, nachdem ihm damals die Darstellung von Methylhydroxylamin aus Methan gelungen war, sagt er: Schließlich sei der auffallenden Thatsache zu gedenken, daß die aromatischen Nitrokörper, wenigstens soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, keine analogen intermediären Reduktionsprodukte liefern. Ein Phenylhydroxylamin, dessen Bildung aus Nitrobenzol wir erwarten durften, ist nach wie vor unbekannt. Sollte darin die Andeutung einer verschiedenen Struktur in den Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen? Bestimmt ausgeschlossen ist eine solche wohl nicht, allein es würde nicht gerechtfertigt sein, aus den vorliegenden Beobachtungen derartige Schlüsse zu ziehen. Zeigen doch auch das Anilin und Methylamin gegenüber salpetriger Säure und anderen Reagentien ähnliche Veränderungen, welche nicht durch eine andersartige Struktur der stickstoffhaltigen Körper erklärt werden können.

Man hat nun nach WISLICENUS schon der kleinen Unbequemlichkeiten wegen, welche die Alkalität oder Acidität der Reaktionsflüssigkeit der Bildung von Salzen oder Doppelsalzen z. B. bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin u. s. w. veranlaßt, neutralen Lösungen möglichst nahe zu kommen gesucht, und z. B. im Großbetriebe Nitrobenzol durch Eisenfeile (siehe bei diesem) und wenig Essigsäure zu Anilin reduziert und das Anilin direkt als freie Base gewonnen. Wo jedoch möglichste Neutralität eine Grundbedingung des Gelingens ist, hat man sich auch noch anders zu helfen gesucht. Doch ist man dabei zumeist nicht über die Abschwächung der Acidität oder Alkalität hinausgekommen.

Eine Abschwächung der Acidität ist nach WISLICENUS z. B. durch die Zugabe von Natriumacetat zu stark sauren Reduktionsflüssigkeiten zu erreichen, wodurch an Stelle der freien Mineralsäure die Essigsäure tritt; in solchen Fällen könnte man doch aber wohl auch direkt mit Essigsäure arbeiten.

Weiter lassen sich mit Natriumamalgam (siehe bei diesem) ähnliche Wirkungen wie mit neutralen Reduktionsmitteln erzielen, wenn durch einen dauernden Säurezufluß die Reaktionsflüssigkeit stets schwach sauer oder annähernd neutral gehalten wird, wozu auch das Einleiten von Kohlendioxid sehr geeignet sein kann. Das hierbei auftretende Natriumbikarbonat ist als

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 54. 18—65. — <sup>2</sup> B. 24. 3584.

keine ganz indifferente Substanz. Solche Verfahren schliessen alle störenden Nebenwirkungen aus. Dieses macht sich bei empfindlichen Substanzen, wie sie bei physiologischen Prozessen und auch z. B. bei leicht verseifbaren Estern, Säureamiden, Säure- und unzähligen anderen geltend. Brauchbare neutrale Reduktionsmittel wie WISLICENUS hervorhebt, alle diejenigen Substanzen, die leicht sind und neutrale Oxydationsprodukte geben. Dazu haben mit Erfolg z. B. Zinkstaub und Wasser gedient. Dabei hängt aber vieles von der Beschaffenheit des Zinkstaubs ab. Roher Zinkstaub, der nur zu Zink besteht, ist geeigneter als reiner. Je reineres Zink, um so besser die Wirkung. Deshalb sind einige Zusätze empfohlen worden, siehe hin in diesem Abschnitte WOHL'S Reduktionsverfahren mit

lich der Herstellung des aktivierten Aluminiums<sup>1</sup> empfahl WISLICENUS Zeitlang (siehe auch Seite 112) so zu verfahren, daß man von Aluminiumspänen oder reinem Aluminiumgries ausgeht. Dieser wird am besten noch mittels eines Siebsatzes in mehrere Körnungen getrennt, die feineren Körnungen sind die brauchbareren. Die grobe Körnung in Aluminiumblechstücken verwendet man nur, wenn es sich um Mälsigung bei Gegenwart von wenig Wasser zu heftig verlaufenden Reaktion handelt. Die Reaktionsintensität richtet sich nämlich wesentlich nach der Zerfallsgeschwindigkeit der zu reduzierenden Substanz.

Aluminiumgries wird mit 10 prozentiger Natronlauge angeätzt, die Ätzung schnell und absichtlich ungleichmäßig erfolgt, bis die Entwicklung heftig zu werden beginnt. Darauf wird die Natronlauge mit Wasser weggespült, und nun zu dem noch mit Wasser Aluminium eine kleine Menge 1 prozentiger Sublimatlösung gegeben. Silberlösung soll nur einige Sekunden einwirken. Darauf wird die auftretende schwarze Schlamm mehrmals mit Wasser weggespült, die ganze Operation wiederholt, dann mit Alkohol und Äther abwaschen. Dann nicht gleich die Reduktion bei Gegenwart von viel Wasser vollziehen. Das Wasser haftet äußerst fest an der präparierten Substanz, nach dem Abspülen mit Alkohol und Äther beginnt selbst unter Einwirkung einer so heftigen Wasserstoff- und Wärmeentwicklung, daß der Reaktionsapparat in wallendes Sieden gerät. Im wasserfreien Zustande aber läßt sie sich in Petroläther einige Zeit aktiv erhalten.

Man hat er sich folgendem einfacheren Verfahren zugewandt. Absolute Quecksilberchloridlösung greift das Aluminium viel heftiger als verdünnte an, und so kann man mit ihr auch nicht angeätztes Aluminium aktivieren. Auch hier arbeitet man mit einer stark verdünnten Lösung, so erhält man, daß man eine durch Schütteln von gepulvertem Quecksilberchlorid mit dem Alkohol bereitete Lösung auf das 10fache verdünnt, und diese auf den Aluminiumgries übergießt. Nach einigen Sekunden spült man mit Alkohol und Äther ab. Dieses so erhaltene wasserfreie Präparat ist geeignet für wasserempfindliche Substanzen, z. B. leicht verseifbare Ester, Säureamiden. Es muß jedoch das entstandene Aluminiumchlorid vollständig weggespült sein, denn dieses wirkt stark verseifend und auch



allgemein destruktiv. Soll auch der Alkohol ausgeschlossen sein, so ätherische Quecksilberchloridlösung gleiche Dienste. Diese kann etwas zentrierter angewendet werden, wobei bemerkt sei, daß Äther viel Quecksilberchlorid löst. Bei der Verwendung entspricht hier die Reaktionsenergie Wasserzugabe.

In Gegenwart leicht reduzierbarer Substanzen, wie der Nitrokörper, die Umsetzung in der Reduktionsflüssigkeit so heftig, daß man Vormaßregeln ergreifen muß, um das Verschleudern von Flüssigkeit zu verhindern. Läßt man die Reduktion von Nitrobenzol in wässrig-alkoholischer Lösung ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung schnell und stürmisch verlaufen, gewinnt man in kurzer Zeit eine alkoholische Lösung von Anilin. Bei rücksichtslosem Verfahren in Alkohol. Die gegen Säure und empfindlichen Zwischenprodukte dieser Reduktion lassen sich aber fassen. Wie die Reduktion der Nitroverbindungen in alkalischer Lösung leicht zu Azoxy- und Azoverbindungen bzw. Hydrazokörpern, die Reduktion in saurer Lösung aber nur zu Aminen führt, so liefert das Anilin in neutraler Lösung unter gewissen Bedingungen vorwiegend Hydroxylamin. Bei höherer Temperatur und langsamem Verlauf geht die Reduktion allmählich weiter bis zu den Aminen. Es scheint jedoch, daß Temperatur und Intensität der Reaktion weniger Einfluß besitzen als die Dauer.

Man gewinnt  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, wenn man 1 Teil Nitrobenzol ca. 10 Teilen gewöhnlichem Alkohol löst und bei ca. 40—50° mittels amalgamiertem Aluminium reduziert. Nach dem Absaugen vom Hydrat und Verdampfen des Alkohols verbleibt ein Öl, welches nach einigem Ansetzen an der Luft in flacher Schale erstarrt und aus Phenylhydroxylamin besteht. Die Ausbeute von ca. 38% besteht. Das nebenher gebildete Anilin größtenteils im Aluminiumhydroxyd zurückgehalten zu werden. Die Reaktion vollzieht sich unter folgenden Bedingungen in wässriger Lösung, wobei sie innerhalb weniger Minuten bei lebhaftem Sieden des Äthers ablaufen muß. Es darf weder viel Alkohol noch viel Wasser zugegeben werden, weil dieses die Anilinbildung befördert.

Wenn man Nitrobenzol in mindestens der zehnfachen Menge ätherischen Äthers löst, dazu dem Gewichte nach etwas weniger als Nitrobenzol Aluminiumamalgam und ebensoviel Wasser giebt, so wird die Reaktion heftig, daß der Äther verschleudert wird. Dagegen vollzieht sich die Reduktion in gewünschter Weise und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn man Wasser nicht auf einmal, sondern in 3 Portionen in einem geräumigen Rückflußkühler versehenen Kolben, unter Eiskühlung von außen, wobei man den Äther energisch sieden aber nicht allzu kräftig schüttelt, läßt. Die Temperatur des siedenden Äthers scheint gerade die richtige zu sein. Die Ausbeute steigt auf 85—90% der Theorie.

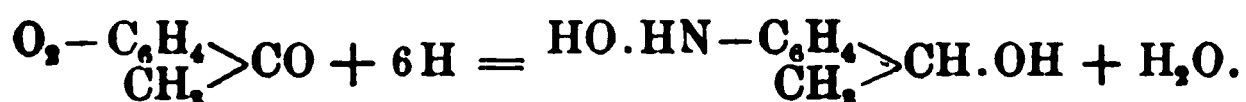
Ganz wie Alkohol den letzten Rest seines Wassers, giebt auch wasserhaltiger Äther den seinigen an das Amalgam ab.

Da die Wasserzersetzung somit auch in fast absolutem Alkohol der Äther erhalten bleibt, ist, wie wir im vorangehenden sahen, eine elegante neutrale Reduktionsmethode in alkoholischer und ätherischer Lösung gegeben. Wo irgend möglich, löst man somit die zu reduzierende Substanz in Äther, sonst in Alkohol, oder eventuell auch wässrigem Alkohol oder in Wasser, giebt überschüssiges Amalgam hinein und läßt in den erstere

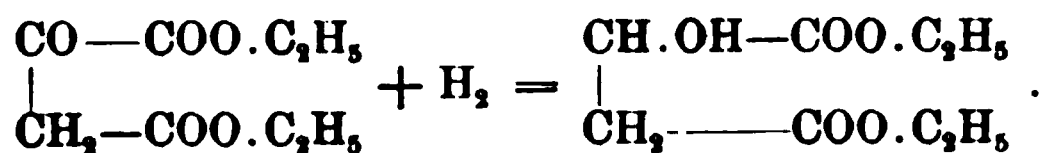
Temperatur unter Umrühren Wasser nach Bedarf zutropfen. wasserische oder alkoholische Lösung des Reduktionsproduktes läßt sich dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd, welches nur selten einen Teil der organischen Substanz zurückhält, abfiltrieren oder abdestillieren. Selbstverständlich läßt sich das ganze Verfahren auch auf andere organische Lösungsmittel oder Gemische von solchen übertragen. Am wenigstens, die Wasser auch nur in geringstem Grade lösen, Wasserstoff nicht einfach in molekularem Zustand durchstreichen. Mehr auch in ihnen seinen status nascens in der Reduktions-

fung des allgemeinen Wertes dieses Verfahrens wurden noch an Substanzen vorgenommen, deren Reduktion WISLICENUS nach dem Inkstaubverfahren trotz mannigfacher Bemühungen nicht hatte erreichen können.

Nitroacetophenon reagiert vielleicht ein bißchen weniger lebhaft als bei rücksichtsloser Reduktion in siedendem Äther auch völlig in Hydroxylaminkörper übergeführt. Während der Reaktion schlägt ein bronzefarbener Überzug auf dem Aluminium nieder, der aber bald verschwindet. Aus dem abgesaugten Äther erhielt man ein erhebliches Öl, das schwach den reinen Hydroxylamingeruch und eine reduzierende Kraft besitzt.

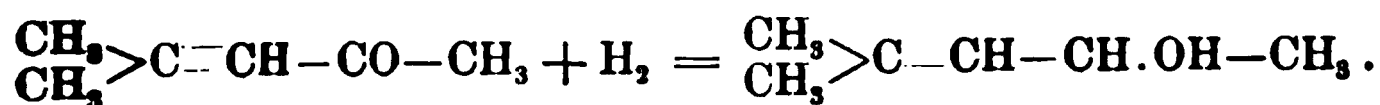


wahrscheinlich sowohl die Nitro- als auch die Ketongruppe reduziert. Von vornherein völlig trockene Öl spaltet beim Erhitzen gegen Wasser lebhaft auch nach dem Entfernen der Flamme ab, obwohl es klar oder extramolekular, muß eine eingehendere Prüfung ergeben. Die Reduktion von Oxalessigester zu Äpfelsäureäthylester war früher von WISLICENUS<sup>1</sup> mittels Natriumamalgam mit einer Ausbeute von ca. 50% erhalten worden.



gegen alkalische oder saure Agentien so empfindlichen Substanzen, wie Ester sind, gelingt die Operation aber nur bei ganz sorgfältigem Vorgehen. Sehr einfach erreicht man jedoch eine weit bessere Ausbeute, wenn Oxalessigester in 5—10 Teilen gewöhnlichen Äthers gelöst mit Aluminiumamalgam behandelt, bis nach Zusatz von etwas Alkohol und Wasser die Probe die für das Ausgangsmaterial charakteristische Reaktion mit Kaliumferrid nicht mehr eintritt. Der Äther hinterläßt dann 70—80% bei 55° siedendem Äpfelsäureester.

Für die Reduktion eines Ketons zum Alkohol diente es auch HARRIES und BACH,<sup>2</sup> die mit ihm Mesityloxyd mit besserem Erfolge als mit Natriumamalgam reduzierten.

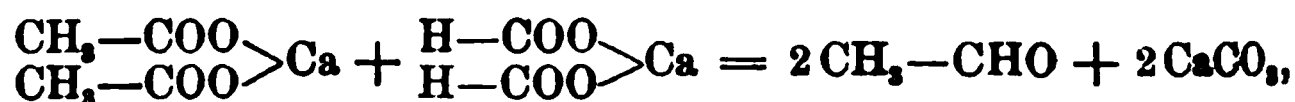


<sup>1</sup> B. 25. 2448. — <sup>2</sup> B. 29. 387.

Aluminiumamalgam ist sonach nach WISLICENUS (außer zur Kondensation) gut und bequem zur Reduktion in neutraler Lösung für alle empfindlichen Substanzen, welche selbst neutralen Charakters sind, zu verwenden. So ist es brauchbar, um von Nitrokörpern zu Hydroxylaminderivaten wie zu Anilinderivaten zu kommen, ebenso zur Reduktion der Ketone im allgemeinen, der Keton säureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide bzw. -Anilide, mit Ausnahme von Halogen aus empfindlichen Verbindungen, zur Hydrierung der Azogruppe. Dagegen hydriert es nicht aromatische Kerne, oder Doppelbindungen in geraden Kohlenstoffketten. Auch Versuche, Nitrile zu reduzieren, fielen negativ aus.

### Ameisensäure.

Die reduzierende Wirkung der Ameisensäure  $\text{H}-\text{COOH}$  erklärt sich aus ihrem Bestreben in  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  überzugehen.<sup>1</sup> Am bekanntesten ist ihre Verwendung zur Reduktion von Säuren zum zugehörigen Aldehyd. Man werden bekanntlich beide Säuren in Form ihrer Calciumsalze gemischt trocken destilliert,



siehe bei der trocknen Destillation Seite 44.

Eine von ihr veranlasste Reduktion unter besonderen Verhältnissen beobachtete WALLACH.<sup>2</sup> Behandelt man nämlich Pinoldibromid mit Ammoniumformiat, so erhält man schon bei einer Temperatur von 100° Cymol. Die Reaktion verläuft jedenfalls im Sinne folgender Gleichung:



### Ammoniumsulfid siehe Schwefelwasserstoff.

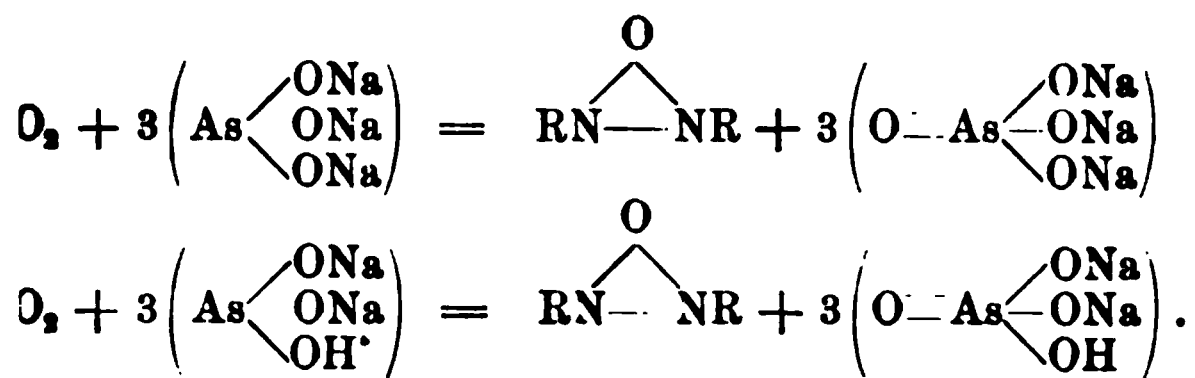
### Arsenige Säure.

Die arsenige Säure ist nur in Form ihrer Alkalisalze als Reduktionsmittel verwendbar. Sie soll besonders für die Darstellung von Azoxykörpern geeignet und der alkoholischen Kalilauge überlegen sein.

Nach WÖHLER soll sich zwar bei der Einwirkung von arsenigen Salzen auf Nitrobenzol Anilin bilden, und auch WILLIAMS<sup>3</sup> giebt an, daß er als er Nitrobenzol einige Zeit mit einer Lösung von arseniger Säure in Kalilauge digeriert hatte, aus der Flüssigkeit Anilin durch Destillation gewinnen konnte, doch ist das Hauptprodukt der Reaktion, wie LOESNER<sup>4</sup> gefunden hat, immer Azoxybenzol. In fast quantitativer Menge erhält man die Azoxyverbindungen, wenn man auf das entsprechende Nitroderivat die berechnete Menge des Reduktionsmittels anwendet, wie es durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird, wonach zugleich das Arsen aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeht.

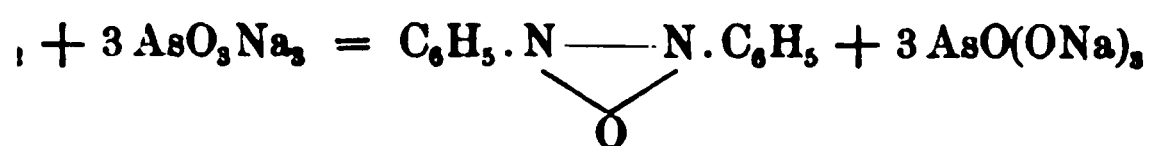
<sup>1</sup> Ann. 97. 369. — <sup>2</sup> Ann. 268. 224. — <sup>3</sup> Ann. 102. 127.

<sup>4</sup> D. R.-P. 77563.



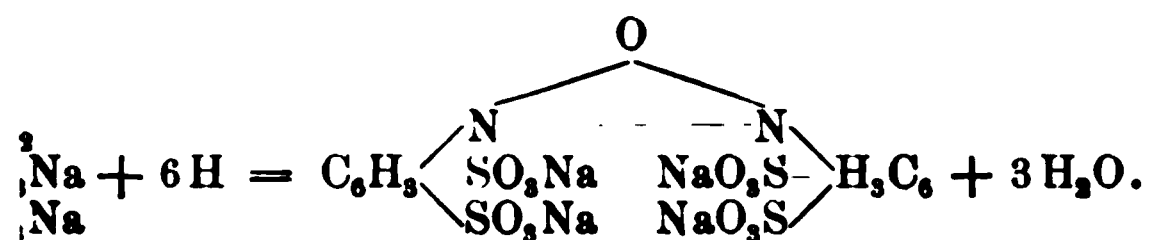
aung bedeutet R irgend ein aromatisches Radikal. Die  
 glatt beim Nitrobenzol, der m- und p-Nitrobenzoesäure, ge-  
 t bei orthosubstituierten Körpern, wie o-Nitrotoluol u. s. w.  
 werden 50 g Nitrobenzol mit 60 g arseniger Säure, 75 g  
 102 g Ätzkali) und ca. 600 ccm Wasser 6—10 Stunden  
 um Sieden erhitzt. Das gebildete Azoxybenzol wird ab-  
 h Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Oder 27 g  
 ures Natrium oder Kalium werden mit 18 g arseniger  
 ron oder der entsprechenden Menge Ätzkali und 300 ccm  
 nden zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Arsen mittels  
 enge Chlorbarium oder Chlorcalcium als arsensaures Salz  
 zur Trockne gedampft, und das Natrium- oder Kaliumsalz  
 xybenzoldisulfosäure durch Umkrystallisieren gereinigt.  
 g von Azoxybenzol beschreibt er<sup>1</sup> in der wissenschaftlichen  
 Art:

zol (2 Mol.), 30 g arsenige Säure (1 Mol.), 40 g Ätznatron  
 ; Wasser entsprechend der Gleichung



it Rückflusskühler und kleinem Rührer versehenen Kolben  
 Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene  
 oder im Scheidetrichter von der Lösung des arsensauren  
 mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure  
 uren Reaktion versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert.  
 unverändertes Nitrobenzol über, dann Azoxybenzol, welches  
 st. Azobenzol bildet sich nur spurenweise. Nimmt man  
 Mol. Ätznatron, arbeitet also mit arsenigsaurem Salz von  
 )Na<sub>2</sub>, so geht die Reaktion etwas langsamer vor sich,  
 ebenfalls Azoxybenzol und fast kein Anilin. Ausbeute  
 orie.

r auf diesem Wege m- und p-Nitrobenzoesäure, sowie  
 iure glatt zu Azoxysäuren reduziert. Aus p-Nitrotoluol  
 ch p-Toluidin. Beim Nitrophenol und Nitronaphtalin konnte  
 rodukt isoliert werden.



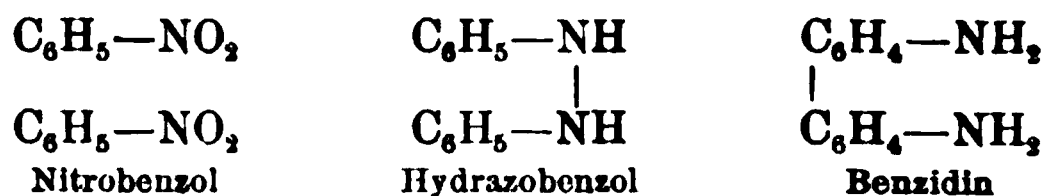
Orthoverbindungen werden von der arsenigen Säure nach diesem Verfahren so wenig angegriffen, daß man es geradezu zur Reingewinnung benutzen kann, denn wie LOESNER<sup>1</sup> weiter mitteilt, kommt man zu reinem Orthonitrotoluol folgender Art.

50 g Nitrotoluol, wie es durch Nitrieren des Toluols erhalten wird, wird mit 50 g arseniger Säure, 65 g Ätznatron und ca. 250 ccm Wasser im Reaktionsgefäß während 8—24 Stunden auf 130—150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird von der Lösung des arsensauren Natriums abgehoben und die gebildeten Amidoverbindungen werden mittels Salzsäure entfernt. Das restierende Öl enthält o-Nitrotoluol, m- und p-Azoxytoluol. Man trennt das Nitrotoluol durch Destillation mittels Wasserdampf von den Azoxykörpern.

Eine stark alkalische Lösung von arsenigsaurem Kali kann auch die Herausnahme von Brom aus aliphatischen bromierten Nitrokörpern ermöglichen, ohne daß die Nitrogruppen angegriffen werden. So fand DUDEN,<sup>2</sup> daß man zum Kaliumdinitromethan  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{K}$  in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie kommt, wenn man 2 Teile Dibromdinitromethan (dargestellt durch Destillation von Tribromanilin mit konzentrierter Salpetersäure<sup>3</sup> und zweimalige Destillation mit Wasserdampf gereinigt) in kleinen Portionen in einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Teilen arseniger Säure und 6 Teilen Ätzkali in 6—8 Teilen Wasser zufügt. Unter starker Erwärmung löst sich das Öl, während sich das Kaliumsalz des Monobromdinitromethans am Boden des Gefäßes als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Gleichzeitig beginnt sich die Reduktionswirkung der arsenigen Säure und die Bildung des viel leichter gefärbten Kaliumdinitromethans. Ist alles Dibromdinitromethan eingetragen, läßt man unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt schließlich kurz am Rückflusskühler. Unter lebhafter Erwärmung vollzieht sich die Reduktion, die ausgeschiedenen Kaliumsalze gehen in Lösung und der stechende Geruch des Dibromdinitromethans verschwindet, während gleichzeitig Ammoniak entweicht. Nach dem Abkühlen fällt das Kaliumdinitromethan als hellgelbes Krystallpulver aus.

### Blei.

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen in alkalischer Lösung behufs Gewinnung von Benzidinen



erfordert in der Technik die Verwendung des verhältnismäßig teuren Zinkstaubes, der verloren geht. Ersatz durch Eisen oder einfache Regeneration des Zinkstaubes ist nicht gelungen.

WOHL<sup>4</sup> hat nun gefunden, das fein verteilte Blei in alkalischer Lösung auf Nitroverbindungen wie Zinkstaub wirkt, wenn auch etwas träger. Bei Verwendung des Bleies statt Zink ist unter sonst gleichen Umständen längere Erhitzungsdauer oder stärkeres Alkali erforderlich. Die Einwirkung läßt sich

<sup>1</sup> D. R.-P. 78002. — <sup>2</sup> B. 26. 3004. — <sup>3</sup> B. 15. 471. — <sup>4</sup> D. R.-P. 81123.

rch den Zusatz gewisser Salze erleichtern und beschleunigen, urch den Zusatz geringer Mengen essigsauren Natriums. Ferner irkung des feinverteilten Bleies erleichtert durch Verreiben lem halben Gewicht Sand. Dadurch wird das weiche Material an Oberfläche verteilt und verhindert, daß schwammförmige chen Bleies vom Rührwerk zu kompakten Klumpen zusammen- 1. Im übrigen kann die Reduktion wie bei der Verwendung mit oder ohne Alkoholzusatz erfolgen. Letzterer ist auch hier sh, wenn durch ein kräftiges Rührwerk genügende Mischung rzielt wird.

andung des Bleies hat den wesentlichen technischen Vorteil, us salzsaurer Lösung (bezw. als festes Chlorid) durch Eisen mm gefällt und so fast kostenlos in unmittelbar verwendbarer vonnen werden kann.

itzt hierzu 600 kg Chlorblei, oder die äquivalente Menge ge- it und Kochsalz, mit 250 kg Sand, 400 Liter Wasser und he Salzsäure, gemischt mit 120 kg Eisen, z. B. fein gemahlenen age unter Durchrühren, bis die Lösung mit verdünnter Schwefel- lung von Bleisulfat mehr giebt. Der Rückstand wird durch Eisenlauge von dieser getrennt, und mit Wasser gewaschen. i mit 300 Litern Wasser, 25 kg Ätznatron, 5 kg essigsaurem 00 kg Nitrobenzol durchgerührt und unter dauerndem Rühren n mit Rückfluskkühlung erhitzt. Ohne Zusatz des essigsauren wa die Hälfte mehr an Zeit nötig.

nung von der alkalischen Lauge, wird der feste Rückstand, von Hydrazobenzol mit Bleioxyd und Sand, in ca. 700 Liter lzsäure kalt eingetragen, wodurch die Umlagerung des Hydrazo- nzidin erzielt wird. Hierauf läßt man die alkalische Lauge n und giebt noch ca. 100 kg Natriumkarbonat hinzu, weil i stark sauren Lösung durch metallisches Eisen eine stürmische von Wasserstoffgas hervorgerufen würde. Die abgestumpfte ann mit 120 kg fein verteiltem Eisen erhitzt, bis alles Blei s der Lösung wird das Benzidin in der üblichen Weise durch Form seines so gut wie unlöslichen schwefelsauren Salzes

### Chromoxydul.

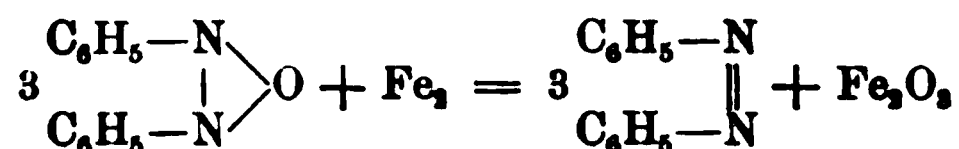
erhielt bei seinen Versuchen zur Reduktion von Nitrosoanthron  $>C_6H_4$  mit salzsaurem Chromoxydul in Eisessiglösung kleine Reduktionsproduktes, das sich aber an der Luft zu schnell e, als daß er es hätte charkterisieren können.

### Eisen.

swirkungen können mit Eisen in metallischem Zustande oder von Säuren sowie durch seine Salze erzielt werden.

Eisenstaub (ferrum reductum) mag in einzelnen Fällen den Zinkstaub vertreten können. Er wird gewiß schwächer als letzterer wirken, was manche Reduktionen ein Vorzug sein wird. Dazu kommt, daß er in Oxyd- und Oxydform übergehen kann, während es beim Zink nur eine Oxydstufe giebt. Versuche mit ihm liegen nicht vor. Dagegen hat Eisen häufig zu Reduktionen gedient, ist aber durch den später aufgetauchten Zinkstaub ganz in den Hintergrund gedrängt worden.

SCHMIDT und SCHULTZ<sup>1</sup> erhielten z. B. bei der Destillation von Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile keine Spur von unazoxybenzol, sondern es entstand glatt Azobenzol (72,5 %) und Anilin nebst wenig Verkohlungsprodukten.



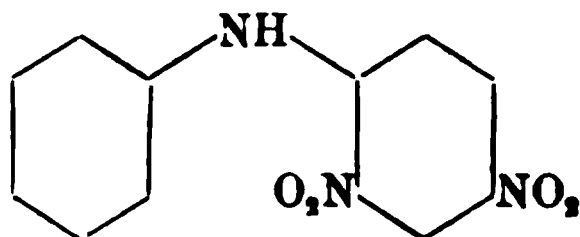
und Anilin nebst wenig Verkohlungsprodukten.

### Eisen in Gegenwart von Säuren.

Von ganz anderer Brauchbarkeit als in trockenem Zustande ist Eisen in Gegenwart von Säuren, zumal wenn man im Bedarfsfall das speziell richtige Lösungsmittel in der richtigen Menge verwendet. Zwar sind in den Laboratorien Zinn und Salzsäure das beliebteste Reduktionsmittel, ob aber immer das Beste, ist fraglich.

Es sei hierbei auf den Unterschied hingewiesen, daß man bei einer Reduktionsmethode oft das reduzierte Produkt in Form eines Zinndoppelsalzes erhält, während entsprechende Eisendoppelsalze kaum vorkommen. Macht nun die Abscheidung der Base aus dem Zinndoppelsalz Schwierigkeiten, so ist es gewiß richtiger statt Zinn Eisen zu verwenden.

So erhält man aus dem unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin, wenn



es mit Zinn reduziert, das Reduktionsprodukt in Form eines nur schwer zerlegenden Doppelsalzes. Als aber NIETZKI<sup>2</sup> und ALMENRÖDER Eisenpulver mit 2prozentiger Salzsäure zu Brei anrührten und den Nitrokörper in die vorher angewärmte Masse sehr allmählich einrührten, war auch hier die Reduktion bald beendet, indem der rote Nitrokörper verschwunden war. Nachdem sodann durch Sodazusatz im Überschufs alles Eisen gefällt war, wurde der Niederschlag mit Wasser wiederholt ausgekocht, worauf aus ihm nach dem Filtrieren direkt das freie Diamidodiphenylamin auskrystallisierte.

Die Verwendung von Eisen und Säure als Reduktionsmittel rührt von BECHAMP<sup>3</sup> her, der sie 1854 bekannt gab. Er benutzte speziell Essigsäure, die für Laboratoriumszwecke immer sehr empfehlenswert bleiben wird. Nach man nach stattgehabter Reduktion, so tritt Zerfall des essigsauren Eisens ein.

<sup>1</sup> Ann. 207. 329. — <sup>2</sup> B. 28. 2969. — <sup>3</sup> Ann. Ch. Ph. 42. 186.



slich wenig oder gar kein Eisen mehr in der Flüssigkeit, was  
 Fällen als großer Vorzug vor der Benutzung anderer Säuren  
 bei denen die Entfernung des Metalles hernach auf umständ-  
 e bewirkt werden muß.

in auch im kleinen mit weit weniger Essigsäure auskommen  
 die Theorie erfordert, und dies macht das Verfahren besonders  
 eignet, bei denen die Gefahr der gleichzeitigen Verseifung, durch  
 Salzsäure z. B., vorliegt.

Punkt des geringen Bedarfs an Säure, die ihrerseits recht ver-  
 ann, bei dieser Reduktionsmethode kommen wir bei der Ver-  
 Eisen und Salzsäure zur technischen Anilingerinnung gleich  
 er Punkt wird in den Laboratorien kaum genügend in Betracht  
 gilt dabei doch nur für die Verwendung von Eisen, während  
 in im vollen Gegensatz dazu einen sehr großen Überschuss von  
 Säure verlangt, um überhaupt zu wirken.

oacetanilid kann z. B. mit Zinn und Salzsäure überhaupt nicht  
 rden, ohne daß die Salzsäure zugleich das Acetyl abspaltet.  
 rfuhr deshalb, nachdem HOBRECKER<sup>2</sup> früher in der angegebenen  
 n Ziel gekommen war, so, daß er die Reduktion mit Eisen und  
 äure vornahm. Es entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid,  
 reißem Wasser der Masse entzogen werden kann. Man versetzt  
 ch vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, daß die Flüssig-  
 alisch reagiert und alles gelöste Eisen in Form von Karbonat  
 ist, worauf man mit Wasser auskocht.

VALD und FRAHNE<sup>3</sup> erhielten bei dem Versuche, die o-Nitrobenzyl-  
 it Zinn und Salzsäure zu reduzieren, anstatt der erwarteten  
 lsulfosäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  ein Gemenge von etwa 30%  
 dung und etwa 70% einer Chloramidobenzylsulfosäure, welches  
 tmischen liefs, da sich die Zusammensetzung beim Umkrystalli-  
 issem Wasser nicht änderte. Dagegen wurde die gesuchte Ver-  
 it und glatt erhalten, als die Reduktion mit Eisen und Essig-  
 ommen wurde. Zu dem Zwecke wurde das Natriumsalz der  
 e in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Essigsäure  
 als die berechnete Menge Eisen portionsweise eingetragen. Nach  
 aktion, die schließlich durch Erhitzen im Wasserbade unter-  
 wurde vom Eisenoxydschlamm abgesogen und im Filtrat die  
 enzylsulfosäure durch Salzsäure in fast reinem Zustande gefällt.  
 en<sup>4</sup> verfährt man z. B. folgender Art.

trobenzoldisulfosaures Natrium  $\text{SO}_3\text{H} (1) \cdot \text{NO}_2 (3) \cdot \text{SO}_3\text{H} (4)$  werden  
 i Wasser gelöst und in die mit 10 Litern Essigsäure von 30%  
 ung unter Rühren bei Wasserbadtemperatur 30 kg Eisenpulver  
 Nach erfolgter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht,  
 aus dem etwas eingeeengten Filtrat die Amidosäure als saures

von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \swarrow \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \searrow \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$  gefällt.

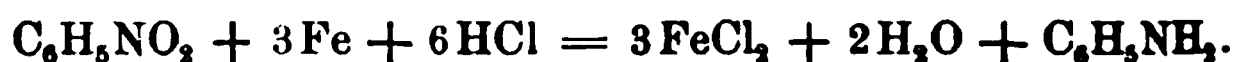
343. — <sup>2</sup> B. 5. 920. — <sup>3</sup> B. 31. 1856.  
 . 77192.

Nach LACHOWICZ<sup>1</sup> ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure das geeignetste Mittel, um in mehrfach gechlorten Ketonen die Chloratome successive gegen Wasserstoff auszutauschen. Seine Untersuchungen ergaben, daß dieses Reduktionsmittel in der Kälte auf diese Körperklasse gar nicht einwirkt. Erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwicklung des Wasserstoffs, dessen Wirkung um so energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, daß sofort mehrere Chloratome ausgetauscht werden. Die Reduktion speziell des Dichlorphenanthrons hat ergeben, daß der Ersatz eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung von Produkten weiterer Reduktion. Erst nach längerer Dauer der Einwirkung wird ein Teil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reduziert, was ununterbrochen ständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100° auf 110° steigert.

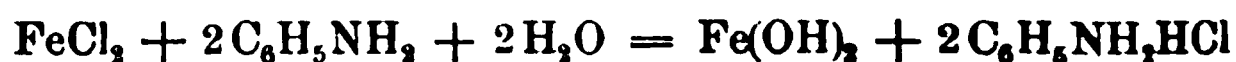
Beim Dichlorbenzyl gelang die Herausnahme des einen Chloratoms derselben Weise.

Auch KÖNIGS<sup>2</sup> giebt an, daß es ihm nach vielen Versuchen schließlich gelungen sei, das Chlor im Cinchonin- und Conchininchlorid durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne den Chinolinrest, die sogenannte erste Hälfte der Chininalkaloide zu verändern. Man braucht zu dem Zwecke nur die verdünnte oder schwefelsauren Lösungen der genannten Chloride bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenfeile zu behandeln.

Wir kommen nun zur Verwendung von Eisen in Gegenwart von Salzsäure, sowie zur Erörterung der merkwürdigen Erscheinung, daß man bei der Erzielung der Reduktionswirkung sehr viel weniger Säure braucht, als selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol würde diese z. B.



Eine Erklärung hierfür wird in folgender Art gegeben: Das durch die Reaktion sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser das Eisenchlorür (bezw. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul (bezw. Eisenoxyd-)hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vorhandenes Eisen zersetzt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher der Reduktion von Nitrobenzol dient, und Eisenchlorür, welches in derselben Weise wieder in Reaktion tritt. Folgende Gleichungen veranschaulichen diesen Verlauf:



und

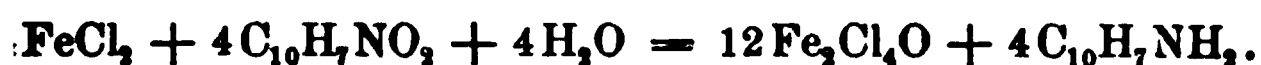


Doch wird der Vorgang auch anders gedeutet:

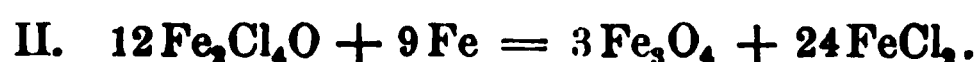
Nach WITT<sup>3</sup> ist das Eisenchlorür, das sich aus Salzsäure und Eisen bildet, das eigentlich reduzierend wirkende Agens: es reduziert die Nitro-

<sup>1</sup> B. 17. 1162. — <sup>2</sup> B. 28. 3144. — <sup>3</sup> Chem. Industrie 1887. 218.

Amin und geht dabei selbst in ein basisches Chlorid über entsprechend der Gleichung:



basischen Chlorid wird durch metallisches Eisen Eisenoxyduloxyd rür gebildet nach der Gleichung:



regenerierte Eisenchlorür wirkt dann wieder auf die Nitrover- und so fort, indem es bei dem durch Gleichung I und II gelaufe immer von neuem entsteht. WOHL<sup>1</sup> hingegen sieht nicht renden Wasserstoff oder Eisenchlorür, sondern in dem fein ver- m Metall das unmittelbar reduzierend wirkende Agens. Das bei nach ihm — und das bedingt den Unterschied vom Zink ig — direkt in Eisenhydroxyd über, das sich mit dem Eisen- ischem Doppelsalz vereinigt.

das genaue Einhalten bestimmter theoretisch gegebener Be- den Erfolg dieser Reduktionsmethode ausschlaggebend sein kann, is den folgenden Mitteilungen.

hat in seinem Lehrbuch<sup>2</sup> erklärt, daß bei der Reduktion von ungen immer nur dann Nitroamidkörper erhalten werden immer nur die eine der beiden Nitrogruppen reduziert wird, troverbindung dem Reduktionsmittel in gelöster Form dargeboten man dagegen Dinitrokörper ungelöst, also unter Anwendung it dem Reduktionsmittel behandelt, wie das z. B. beim Arbeiten ir und Salzsäure der Fall ist, so wird durch die Salzsäure die indung gelöst. Das Zinnchlorür kann leichter auf diese Lösung auf den ungelösten Dinitrokörper, und so wird die zweite reduziert, bevor weitere Dinitromoleküle in Nitroamidoverbindung ind.

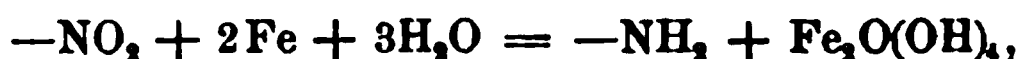
nd dieser Anschauung hat man vor den Arbeiten WÜLFINGS<sup>3</sup> i partielle Reduktionen in alkoholischer Lösung vorgenommen. er auch, wie letzterer ausführt, ohne Anwendung von Alkohol körpern gelangen, da das KEKULÉsche Prinzip offenbar nur as Reduktionsmittel auf den Dinitrokörper mit gleicher Leichtig- wie auf die Nitroamidoverbindung, daß also die letztere berführung in Lösung reduktionsfähiger werde als das Dinitro-

derung kann man nun nach WÜLFING bei Anwendung von lzsäure bzw. Essigsäure oder Schwefelsäure erfüllen. Die it Eisen erfordern ja nur eine sehr geringe Menge Säure, so daß ig des Nitroprodukts in Lösung zu bringen vermag, aus welch ens das Nitroamidoprodukt bei Gegenwart von metallischem wird, indem dieses die Säure bindet. Durch die Säure ist somit, ebende ist, hier keine Lösung des Nitroamidokörpers zu be-

Es kommt nun noch das für die Reduktion nötige Wasser als Lösungsmittel in Betracht. Obgleich z. B. die Löslichkeit des m-Nitrobenzols  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{NO}_2(1) \\ \text{NH}_2(3)\end{smallmatrix}$  in siedendem Wasser nur 1,3% beträgt, so ist es doch möglich, bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{NO}_2 \\ \text{NO}_2\end{smallmatrix}$  in der gewöhnlichen Weise bei Gegenwart der üblichen grossen Wassermenge die Bildung beträchtlicher störender Mengen von m-Phenylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{NH}_2 \\ \text{NH}_2\end{smallmatrix}$  zu vermeiden. Indessen benötigt man doch für die Reduktion mittels Eisen wenig Wasser, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



und



und sorgt man dafür, daß das nötige Wasser, dem Verbrauch während der Reaktion entsprechend, allmählich zugegeben wird, so sind alle Bedingungen für eine partielle Reduktion gegeben.

Auf diese Weise entsteht eine Methode, welche sich von den bis üblichen Verfahren bei Reduktionen mit Eisen sehr wesentlich unterscheidet. Die Wirkung des Wassers wurde vorher überhaupt nicht in Betracht genommen, vielmehr wurden sämtliche Reduktionen mittels Eisen in Gegenwart einer Theorie weit überschreitenden Wasserüberschusses vorgenommen. Wir benutzen nun im Gegensatz dazu nur etwa doppelt so viel Wasser als Theorie erfordert. Dieser Überschuss ist vorteilhaft, um die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allzusehr zu vermindern.

Während man früher den Gang dieser Art von Reduktion durch die Zugabe regulierte, daß man Eisen bzw. Nitrokörper schneller oder langsamer in einen Reduktionsapparat gab, geschieht die Regulierung bei diesem Verfahren durch die Zugabe des Wassers. Dieses läßt sich leicht dadurch beweisen, daß die Reduktion nach diesem Verfahren, wenn man sie unterbricht, auf Zusatz von viel heißem Wasser eine sehr heftige Reaktion zeigt, während die Reduktionsmasse nach der üblichen Methode sich unter gleichen Umständen gegen Wasserzusatz indifferent verhält. So verfährt man denn z. B. zur Darstellung von m-Nitroanilin nach diesem Verfahren folgender Art.

84 kg m-Dinitrobenzol werden mit 3 kg 30 prozentiger Salzsäure und mit den entsprechenden Mengen 30 prozentiger Essigsäure oder 45 prozentiger Schwefelsäure und 10 Litern Wasser auf 100° erwärmt, und bei gutem Rühren sehr allmählich mit 90 kg feinem Eisenpulver versetzt.

Allgemein giebt man hiernach nur so viel Säure zu, daß durch ihren Wassergehalt die Fähigkeit der Reduktionsmasse, auf Zusatz von viel heißem Wasser die charakteristische heftige Reaktion zu geben, nicht vermindert wird. Die Menge des Eisens ist so bemessen, daß nach Beendigung der Reduktion noch ein kleiner Teil des Dinitrokörpers noch unverändert bleibt.

Gleichzeitig mit dem Eisen werden noch 40 Liter Wasser so zugesetzt, daß mit den letzten Portionen Eisen auch das letzte Wasser zufließt. Man rührt alsdann noch eine halbe Stunde und bindet die Salzsäure an.

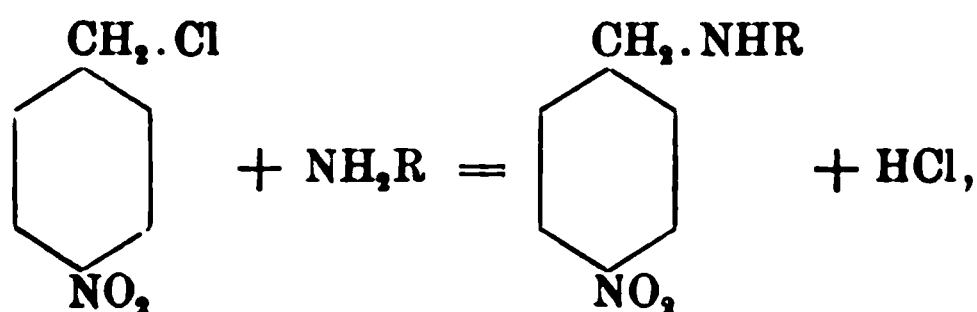
Das Reaktionsprodukt enthält neben dem Eisenrückstand das m-Nitroanilin, etwas unverbrauchtes Dinitrobenzol und ein wenig m-Phenylendiamin. Die Menge des letzteren ist bei gut geleiteter Reduktion geringer als 1

Dinitrobenzols. Zur Trennung der Reaktionsprodukte versetzt man mit 50 Litern heißem Wasser, kocht unter Umrühren auf, fügt 50 Liter kaltes Wasser zu und filtriert, sobald die Temperatur auf 50° gesunken ist. Diese Operation wiederholt man. Nachdem man auf diese Weise das m-Phenylendiamin entfernt hat, man den Rückstand mit heißem Benzol, Toluol oder Xylol, Lösungsmitteln beim Erkalten direkt reines m-Nitranilin ausfällt. Benzol bleibt in Lösung, da es schon von kaltem Benzol, Toluol, Xylol aufgenommen wird.

Reduktion vom Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70,5°) erwärmt man 91 kg mit 3 kg Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure und 10 Litern Wasser auf 100°, und setzt auch hier sehr allmählich 90 kg Eisen und Wasser zu. Durch Weiterverarbeitung der Reaktionsmasse auf obige Weise erhält man ein Gemisch zweier Nitrotoluidine.

Abhängigkeit des Erfolges der Reduktion von einem bestimmten Reaktionsmedium. Wir sehen aus folgendem, welches zugleich eine Reduktion in saurer bzw. organisch-alkalischer Lösung ist.

Amidobenzylbasen der aromatischen Reihe, welche aus p-Nitrobenzyl-Ammoniak bzw. substituierten Ammoniak erhalten werden,



technisch verwertbarer Weise nicht aus den entsprechenden Nitrobenzylbasen erhalten werden. Reduziert man letztere nämlich direkt in saurer, z. B. mit Zinn und Salzsäure, so erhält man beim Anilin- und Toluidin gelbe Schmierstoffe und teilweise Anilin und Toluidin. Also wird die Benzylgruppe zum Teil in Form von Toluidin abgespalten. Reduziert man in alkalischer, bzw. ammoniakalischer Lösung, so werden ebenfalls die Nitrobenzylbasen in andere Körper statt in das Amidoprodukt übergeführt.

SCH<sup>1</sup> glaubte zwar durch nur kurze Digestion von Nitrobenzylschwefelammonium im Rohr neben Zersetzungsprodukten eine Base

gefunden zu haben, die er für das Amidobenzylanilin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$  hielt.

Die Eigenschaften der Base lassen jedoch darauf schließen, daß es sich wahrscheinlich um ein Diamidodiphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$  handelte.

1 Reduktionsversuche waren resultatlos.

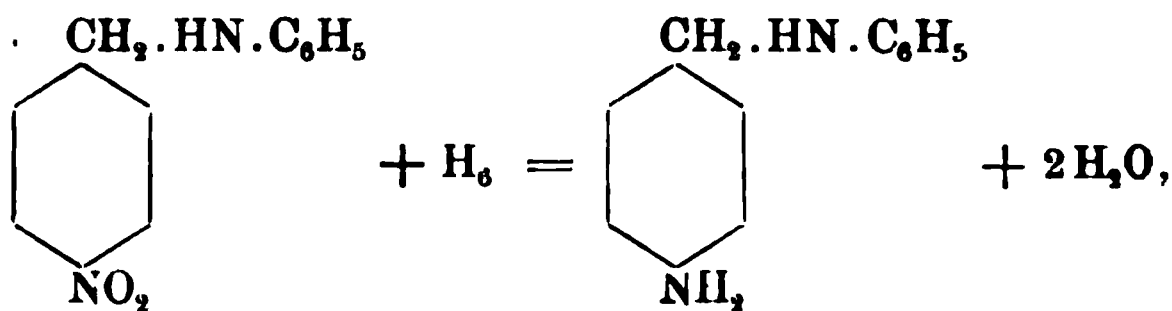
Im Jahre 1889<sup>2</sup> wurde dann gefunden, daß die Reduktion der aromatischen Benzylbasen quantitativ erfolgt, wenn man dieselben in einer sauren aromatischen Base, wie z. B. Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w. in Lösung bringt. Im Reduktionsprozeß mit Eisenfeile und Salzsäure unterwirft man einen Überschuss des Lösungsmittels vorteilhaft, und kann man die Amine teilweise durch Alkohol ersetzen. Alsdann ist es aber

notwendig, soviel Amin anzuwenden, daß die zur Reduktion von Salzsäure völlig von demselben neutralisiert ist.

Nach beendeter Reduktion wird mit einer der angewendeten entsprechenden Menge Soda versetzt und der Eisenschlamm durch Filtration entfernt. Man hat hierauf eine reine Lösung der gebildeten Amidobasen in dem zur Lösung verwendeten Amin und eventuell Alkohol, und erstere von letzterem durch Abblasen mit Dampf, oder durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum.

Die so erhaltenen Amidokörper sind lackartige Körper, die nach längerem Stehen krystallinisch werden. Ihre sämtlichen Salze sind in Wasser und Alkohol löslich. Diese Basen vertragen keine Behandlung mit Ätzkalien. Werden sie in Gegenwart von Natronlauge mit Wasser behandelt, so tritt Isocyanphenyl auf u. s. w.

Man löst z. B. 25 kg Nitrobenzylanilin in 75 kg Anilin und brennt die Masse unter kräftigem Rühren in einen Reduktionsapparat, in welchem Eisenspäne mit 20 kg Salzsäure und 50 kg Wasser durch Dampf angewärmt sind. Zweckmäßig ist es, wenn ein Teil des Anilins (20%) vorher in den Reduktionsapparat gebracht wird. Die Reduktion geht bei Wärmeentbindung vor sich und wird schließlich, wenn notwendig, durch Ableiten von Dampf vollendet. Sie ist beendet,



wenn eine ammoniakalisch gemachte filtrierte Probe nicht mehr gelb färbt erscheint, und diese Probe sich klar ohne Gelbfärbung in verdünnter Salzsäure löst.

In der Vorschrift können 50 kg Anilin von der ganzen Masse durch Alkohol ersetzt werden. Die Reduktion geht dann bei der Siedetemperatur des Alkohols vor sich, und bei manchen Basen erhält man ein festes Produkt. Nach beendeter Reduktion macht man die Masse mit Wasser oder Soda alkalisch und filtriert vom Eisenschlamm ab. Das so erhaltene Amidobenzylanilin wird vom Anilin und Alkohol durch Wasserdampf abdestilliert, worauf es als eine erst nach längerem Stehen krystallinisch werdende artige Masse zurückbleibt.

(Es sei hier aber sogleich darauf hingewiesen, daß das aus p-Nitrochlorid und Benzidin entstehende Kondensationsprodukt dem Reduzieren besondere Schwierigkeiten bereitet, wie wir beim Zinn sehen werden.)

### Eisen in Gegenwart von Alkali.

Einem französischen Patente<sup>1</sup> zufolge eignet sich auch Eisen in Gegenwart von Alkali zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol. Zur Gewinnung von Hydrazobenzol soll man z. B. 1000 kg Nitrobenzol

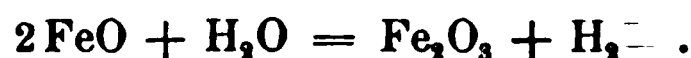
<sup>1</sup> Franz. Brev. 314699.



an auf 20° erwärmen, und allmählich 300 kg Natronlauge von tzen. Nach deren Zugabe werden nochmals 300 kg Natronlauge nochmals 750 kg Eisen zugefügt, wobei die Temperatur 100—110° ll. Nachdem das Reduktionsgemisch fast farblos geworden ist, las geschmolzene Hydrazobenzol in Vorlagen abfließen, in welchen tarrrt. Verdünnt man den Rückstand mit Wasser, so fällt der des angewandten Eisens zu Boden, und auch die überstehende kann wieder in den Kreislauf der Reaktion zurückgeführt werden. idung höherer Temperatur führt zu Amiden. Erwärmt man z. B. en, 50 Liter Wasser und 50 kg Natronlauge von 40° B. auf giebt 100 kg  $\alpha$ -Nitronaphtalin zu, so geht dieses in  $\alpha$ -Naphtyl-

### Eisensalze.

r dem Eisen in Gegenwart von Säuren, benutzt man auch die lsalze als Reduktionsmittel, indem man aus ihnen, und zwar meist itriol, das Oxydul in Gegenwart der zu reduzierenden Substanz xali freimacht. Das Bestreben des Oxyduls, in Gegenwart von ter diesen Bedingungen in Oxyd überzugehen, bewirkt dann dessen und die Lieferung des nötigen Wasserstoffs



uerer Zeit hat auch die Lösung des neutralen Ferroacetats als mittel Anwendung gefunden. Da diese Lösung bekanntlich beim cht beständig ist, bezw. das beim Prozeß entstehende Ferriacetat n nicht verträgt, wirkt sie schon ohne Alkalizusatz reduzierend. e Fall, den wir, hier sich anschließend, für den Erfolg einer Re- it Ferroacetat anführen können, hat sicher die betreffenden Nitro- cht zu Amidogruppen reduziert. Wie Ferroacetat eigentlich wirkt, er noch der Untersuchung.

#### a) Eisenacetat.

Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure<sup>1</sup> in verdünnter ang erhält man eine Diamidoanthrachrysondisulfosäure, welche beim it Alkalien oder alkalischen Erden in Hexaoxyanthrachinondisulfo- geführt werden kann, in der also sowohl die Amido- wie die Sulfo- sonders leicht beweglich sind.

was anderer Weise verläuft die Reduktion aber, wenn die Dinitro- sondisulfosäure mit Ferroacetat, Ferrooxalat oder ähnlich wirkenden schwach saurer oder neutraler Lösung behandelt wird. Es ent- ei eine Verbindung, die sich chemisch durch einen geringeren halt von der Diamidoanthrachrysondisulfosäure unterscheidet.

andere Reduktionsmittel, wie Eisen- und Kochsalz, Eisen und Eisen und essigsaures Natrium, Phenylhydrazin (sie bei diesem) en Lösungsmitteln u. s. w. lassen die Reaktion im gleichen Sinne Bildung des gleichen Endprodukts verlaufen.

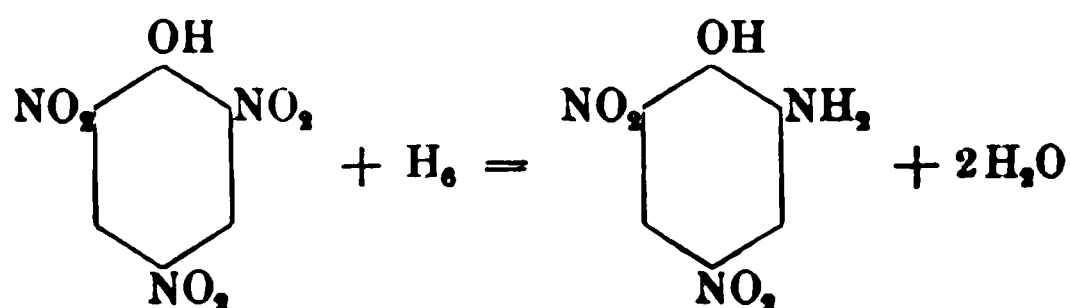


Man löst z. B. 100 Teile Dinitroanthrachrysondisulfosäure in ungefähr der 30fachen Menge Wasser, und versetzt die Flüssigkeit mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Ferroacetat,<sup>1</sup> das man sich am zweckmäßigsten durch Mischen der Lösungen von äquivalenten Mengen Eisenvitriol und Natriumacetat herstellt. Ohne Rücksicht auf den sich abscheidenden schwarzen Eisenlack kocht man die Lösung so lange, bis eine Tüpfelprobe auf Papier rein rot ausfällt. Aus der von etwa ungelöst gebliebenen Eisenoxyden getrennten stark angesäuerten violettroten Lösung kann der Farbstoff leicht durch Aussalzen gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sein Kalium- oder Natriumsalz in Blättchen.

### b) Eisenoxydulsulfat.

Als Alkali zum Freimachen des Eisenoxyduls aus der Lösung kann man Barytwasser, Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu benutzen. Ebenso brauchbar sind aber auch Natriumkarbonat und zuweilen Calciumkarbonat. Die letzteren bieten Gelegenheit, die Reduktion in neutraler Lösung durchzuführen.

Schon WÖHLER<sup>2</sup> der auf diesem Wege Pikrinsäure (Trinitrophenol) und Pikraminsäure (Dinitroamidophenol)



reduzierte, benutzte Barytwasser. Aus seiner Beobachtung folgt bereits die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Reduktion einzelner Nitrogruppen von mehreren.

Auch CLAISEN und THOMPSON<sup>3</sup> benutzten das Barytwasser bei der Reduktion von Nitrosäuren nach diesem Verfahren in folgender Weise: Die Nitrosäure wird annähernd in der berechneten, zu ihrer Lösung nötigen Menge Barythydrat gelöst und hierauf zu der noch warmen Lösung die berechnete Menge Eisenvitriol hinzugefügt, endlich weiter Barytwasser zugegeben, bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion. Man erwärmt das Gemisch noch so lange auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarzbraune Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydhydrats angenommen hat. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Eisenoxyd wird das Gemisch abfiltriert, etwa vorhandenes Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die Lösung, die nunmehr nur noch das Bariumsalz der Amidosäure enthält, eingedampft. Wie man aus solchen Salzen die freie Amidosäure erhält, finden wir bei der Gewinnung von Säuren aus Salzlösungen Seite 442.

Besonders beliebt ist Ammoniak als Alkali.

BAEYER und BLOEM<sup>4</sup> operierten mit einer ammoniakalischen Lösung in folgender Art: 1 Teil Orthonitrophenylpropionsäure wurde in einem Über-

<sup>1</sup> D. R.-P. 94399. — <sup>2</sup> Poggend. Ann. 13. 448. — <sup>3</sup> B. 12. 1946.

<sup>4</sup> B. 15. 2147.

Ammoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von Eisenvitriol zugegeben. Während dieser Operation wurde der Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Die Reduktion verläuft ziemlich rasch. Ihr Ende erkennt man daran, daß der rotbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt.

und EINHORN<sup>1</sup> versetzten die Lösung von 2,19 Teilen Nitrocinnäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix}\text{--COOH}$  in verdünntem Ammoniak mit einer Lösung von 6,68 Teilen Eisensulfat, schüttelten bei Luftabschluß  $\frac{1}{4}$  Stunde, filtrierten. Das Filtrat liefert beim Eindunsten die freie Amidocinnäure, die somit mit Ammoniak kein Salz bildet.

RIEMANN<sup>2</sup> löste p-Nitro-o-chlorbenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{--}\begin{smallmatrix} \text{COOH (1)} \\ \text{Cl (2)} \\ \text{NO}_2 (4) \end{smallmatrix}$  in verdünntem Ammoniak, von dem er 13 Mol. anwandte, fügte  $6\frac{1}{2}$  Mol. Eisenvitriol hinzu und erwärmte längere Zeit auf dem Wasserbade und kam so zur Amidosäure.

<sup>3</sup> führte die Reduktion des Nitrodichlorbenzaldehyds folgendermaßen aus: 10 g von ihm wurden in einer Lösung von 100 g Eisenvitriol in Wasser suspendiert und die Flüssigkeit mit Ammoniak überreichlich versetzt. Nach Destillation im Wasserdampfstrom wurde sodann die gesuchte Verbindung erhalten.

Man sollte man erwarten, daß auch Nitrobenzaldehyd selbst auf diese Weise reduzierbar ist. Das ist aber nicht ohne weiteres der Fall. Die Reduktion auf diesem Wege gelingt nicht. Sie ist jedoch auszuweichen, indem man statt des Aldehyds seine Bisulfitverbindung der Reduktion unterwirft. Ob nicht auch in manchen anderen Fällen bei dieser Reduktion die Gegenwart von Bisulfit sich nützlich erweist, ist bisher nicht bekannt. Lange schien für die Reduktion dieses Aldehyds nur der von RICHARDSON und LUDWIG aufgefundene Weg brauchbar, bestehend in seiner Reduktion mit Zinnchlorür<sup>4</sup> und Salzsäure, während z. B. seine Reduktion mit Eisenvitriol<sup>5</sup> und Ammoniak, wie GABRIEL fand, gänzlich versagt.

Man kann also die Bisulfitverbindung<sup>6</sup> des Aldehyds leicht reduziert werden. Er ist hiermit in beliebigen Mengen zugänglich geworden. Sie kann also alle gebräuchlichen Reduktionsmittel in die Bisulfitverbindung des Aldehyds übergeführt, so schon direkt bei längerem Stehen oder durch Erwärmen der Lösung mit überschüssigem Bisulfit unter ziemlich starker Reaktionerscheinung. Leichter erfolgt die Reduktion der Verbindung durch die Einwirkung von verdünnter Mineralsäure und Zink und ganz besonders glatt durch Eisenvitriol und Ammoniak.

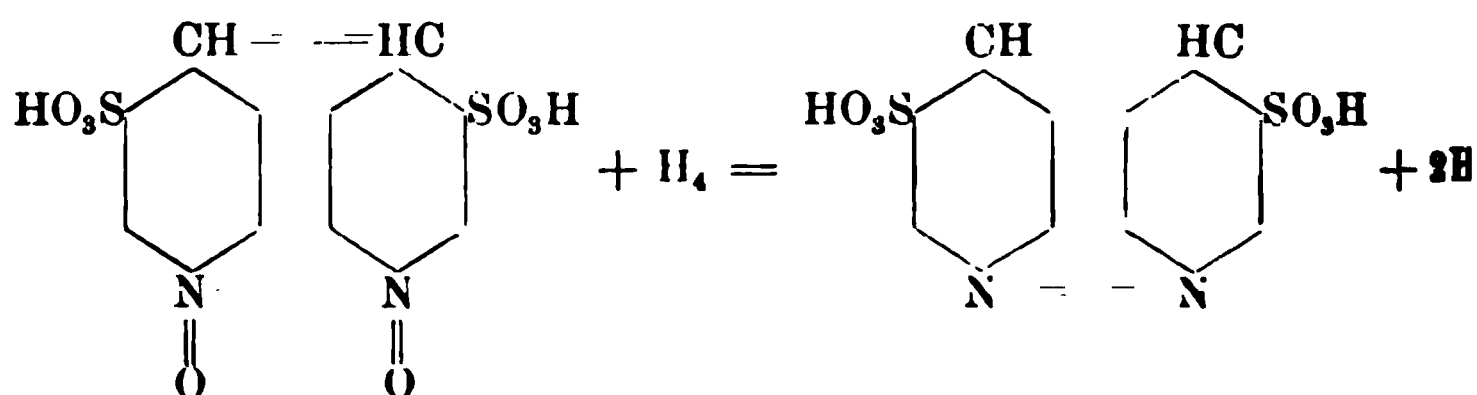
Man löst man 340 kg Eisenvitriol in ca. 1800 Litern Wasser, erhitzt zum Kochen und giebt eine Lösung von 27 kg m-Nitrobenzaldehyd, 30 kg Bisulfitlösung von 30%  $\text{NaHSO}_3$  und 250 Litern Wasser hinzu. Die heiße Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 130 kg calcinierter Soda versetzt. Nach kurzem Kochen ist die Reduktion beendet, und es wird

2332. — <sup>2</sup> B. 24. 708. — <sup>3</sup> B. 17. 754. — <sup>4</sup> B. 15. 2044.  
1999. — <sup>6</sup> D. R.-P. 62950.

vom Eisenhydroxydniederschlag siedend heiß abfiltriert. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur Entfernung der übrigen Säure gekocht. Es resultiert eine saure Lösung von m-Amidaldehyd, deren Gehalt durch Titrieren mit Natriumnitritlösung leicht bestimmt werden kann, worauf sie direkt zur Weiterverarbeitung benutzt wird.

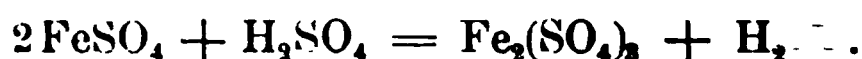
Diese recht gute Methode wurde dann durch folgende übertroffen, den m-Nitrobenzaldehyd quantitativ<sup>1</sup> zu m-Amidobenzaldehyd zu reduzieren.

Das Verfahren besteht in der Behandlung der Bisulfitverbindungen m-Nitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Schlemmkreide. Dazu 680 kg Eisenvitriol in 2000 Litern Wasser gelöst und in die Lösung Schlemmkreide eingerührt. Zu der kochenden Flüssigkeit läßt man gutem Weiterrühren eine Lösung von 60 kg m-Nitrobenzaldehyd in Bisulfit von 30% NaHSO<sub>3</sub> und 500 Litern Wasser langsam einfließen. Entweichen von Kohlensäure wird der Nitrokörper sofort reduziert. Die Flüssigkeit wird heiß filtriert, wobei der Rückstand also ebenfalls Eisenhydroxyd aber jetzt neutrales schwefligsaures Calcium ist, und die Reaktionsflüssigkeit wie eben angegeben, weiter verwendet. Es soll auch möglich sein, Eisenoxydul von Nitrosoverbindungen aus zu Azokörpern zu kommen. Man erhält man aus der Dinitrosostilbendisulfosäure<sup>2</sup>



die Azostilbendisulfosäure, indem man z. B. 44,2 kg dinitrosostilbendisulfosäures Natrium in 2000 Litern Wasser kochend auflöst, 110 kg Natrium von 40° B. und eine konzentrierte wässerige Lösung von 111,2 kg Eisen zugiebt. Die Reduktion verläuft ziemlich rasch, indem die gelbrote Flüssigkeit in tiefrot übergeht. Nach kurzem Aufkochen hat sich Eisenoxyd krystallinisch abgeschieden. Es wird durch Filtrieren die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und die Azostilbendisulfosäure wenig Kochsalz als Natriumsalz ausgefällt.

Schließlich ist es ja sehr wohl denkbar, auch mit Eisenvitriol in Gegenwart von Schwefelsäure reduzieren zu wollen, indem es in dieser Lösung Eisenoxydsulfat übergehen soll.



Besondere Resultate sind aber auf dem Wege nicht erzielt. Löst man Orthonitrophenylpropionsäure<sup>3</sup> unter Abkühlung in der 20fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure auf und fügt kurzem Stehen 5 kg gepulverten Eisenvitriol hinzu, so beginnt die

<sup>1</sup> D. R.-P. 66241. — <sup>2</sup> D. R.-P. 96929. — <sup>3</sup> D. R.-P. 14997.

g blau zu werden. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung. Der Farbstoff fällt jetzt beim Eingießen in Wasser aus. Er ist nicht gelblich, sondern ein ihm nahestehender blauer Körper.

### c) Eisenoxalatkalium.

Wasser als die reduzierende Wirkung des Ferrosulfats oder eines organischen oder organischen Eisensalzes ist nach EDER<sup>1</sup> die einer Kaliumferrooxalat. In ihrer Wirkung ist sie nach ihm einer Ammoniumferrooxalat-, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder alkalischen Ammoniumferrooxalat-Lösung ähnlich. Diese tritt aber bei dem Salze nicht nur in saurer und neutraler, sondern auch in schwach saurer Lösung auf. Säure scheidet jedoch gelbes Ferrooxalat aus. Zur Reduktion von organischen Verbindungen hat das Salz bisher, wie es scheint, keine Verwendung, obgleich das Reagens eine gewiß recht ruhige Reduktion auch in saurer Lösung wird ermöglichen lassen.

### Formaldehyd.

Formaldehyd ist ein Reduktionsmittel für Nitrosokörper<sup>2</sup> aber nicht für Nitroverbindungen, welche letzteren selbst bei 160° noch nicht von ihm beeinflusst werden.

Nach PINNOW und PISTOR<sup>3</sup> 1 Teil fein gepulvertes Nitrosomit 2 Teilen 40prozentiger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade eine heftige Reaktion ein; man entfernt vom Wasserbade, nachgelassen, und erwärmt dann weiter bis zum Aufhören der Reaktion. Die Masse hat sich blaurot gefärbt und feine gelbe Kristalle haben sich abgeschieden. Um diese völlig niederzuschlagen, mit Wasser zugesetzt; dann werden dieselben abgesaugt, mit mäßig verdünnter Salzsäure gewaschen, in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und mit Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich auch auf anderem Wege erhaltene Tetramethyldiamidoazoxy-Verbindungen also Reduktions- und Kondensationserscheinungen neben-

### Hydroxylamin.

Hydroxylamin vermag im freien Zustande Chinone zu Hydrochinonen zu reduzieren.

Seine reduzierende Wirkung auf organische Verbindungen im allgemeinen ist nicht gering. So hat es BÖNIGER<sup>4</sup> z. B. erfolglos zu verwenden versucht, bei seiner stark reduzierenden Kraft in alkalischer Lösung aufzuklären. Es scheidet Silber aus Lösungen sofort metallisch ab, und wenn auch andere edle Metalle in der Flüssigkeit vorhanden sind, ist dies wohl eine gute Methode, um rasch zu reinem Silber zu kommen, weshalb wir es empfehlen.

1. 137. — <sup>2</sup> D. R.-P. 62352. — <sup>3</sup> B. 26. 1313. — <sup>4</sup> B. 21. 1762.

## Jodphosphor.

Wenn man auch Jodphosphor als Reduktionsmittel verwenden kann, zieht man doch fast stets vor, seine Darstellung als solche zu vermeiden und lieber Jod und Phosphor den zu reduzierenden Substanzen in getrennten Zuständen zuzusetzen. Dann bildet sich ebenfalls Jodphosphor, welcher in Gegenwart von Wasser sofort in Jodwasserstoff und phosphorige Säure zerfällt. Da nun das für diese Reduktion in Betracht kommende Agens die Jodwasserstoffsäure ist, benutzt man fast immer sogleich diese selbst als Reduktionsmittel (siehe den nächsten Abschnitt).

Will man aber durchaus den fertigen Jodphosphor für Reduktionen verwenden, so kann man etwa wie ANNAHEIM<sup>1</sup> verfahren. Man löst 260 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff, trägt allmählich 8 g Phosphor in kleinen Stücken ein, verdampft den Schwefelkohlenstoff rasch auf dem Wasserbade und verjagt die letzten Reste durch einen trockenen Luftstrom. Der zu reduzierenden Substanz, nämlich von Diamidomethyloxysulfobenzol, wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und mit etwa 30—50 ccm siedendem Wasser übergossen. Augenblicklich begann eine lebhafte Gasentwicklung, Ströme von Jodwasserstoff entwichen, die sich verflüssigten und in wenigen Minuten war wohl die Reaktion beendet, aber das Ausgangsmaterial war bei dieser Art zu reduzieren, obgleich also die Jodwasserstoffsäure in statu nascendi zur Anwendung kam, unverändert geblieben.

## Jodwasserstoffsäure.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasserstoff zerfällt, bietet die Erklärung für ihre reduzierenden Eigenschaften. Sie ist also selbst bei hoher Temperatur Quelle für Wasserstoff in statu nascendi. Man verwendet sie in wässriger Lösung, bei Anwesenheit von Jodphosphor, Phosphor und in eisessigsaurer Lösung.

Von vornherein sei bemerkt, daß sie ein ebensogutes Mittel für Enthalogenisieren vieler Körper wie für deren Desoxydation ist.

Der Zerfall des Jodwasserstoffs geht bei allen Temperaturen, denen er gasförmig ist, vor sich und wächst sehr schnell mit steigender Temperatur. Im Wasser ist er so löslich, daß 1 Vol. Wasser bei ca. 450 Vol. des Gases aufnimmt. Die bei 0° gesättigte Lösung ist stark an der Luft und hat fast das spezifische Gewicht 2 (1,99). Beim Erhitzen der Lösung entweicht erst Jodwasserstoff als solcher. Ist die Temperatur der Lösung auf 126° gestiegen, so beginnt eine Destillation, das Destillat enthält 57% Jodwasserstoff und zeigt das spez. Gew. 1,70. Wassergehalt entspricht jetzt fast genau der Formel  $HJ + 5H_2O$ .

Jodwasserstoffsäure ist auch sehr leicht in Eisessig löslich. Hat man im Einschlußrohr zu reduzieren, so wird bei nicht zu hoher Temperatur der Druck im Rohr bei Anwendung der Eisessiglösung geringer sein, als wenn wässrige Jodwasserstoffsäure zur Anwendung gelangt wäre.

<sup>1</sup> Ann. 172. 51.

tellung der Jodwasserstoffsäure finden wir ausführlich im Ab-  
n besprochen, wo auch einige weitere in den Rahmen dieses  
le Angaben über sie gemacht sind.

e Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Stehen durch Jodabschei-

Will man sie farblos haben, so schüttelt man sie kurz vor  
a mit etwas rotem Phosphor.

ein Produkt nach der Reduktion mit Jodwasserstoff freies Jod,  
letzteres durch Zugabe von schwefliger Säure entfernen, oder  
hemische Einwirkung durch Destillation im Wasserdampfstrom  
Handelt es sich um Entfernung von überschüssigem Jodwasser-  
man aus ihm durch Wasserstoffsuperoxyd<sup>1</sup> das Jod frei machen,  
ebenfalls durch einen Dampfstrom übergetrieben wird. Einige  
n die Befreiung des Reaktionsproduktes von ihm größere Schwie-  
cht, finden wir im weiteren Verlauf dieses Abschnittes.

zügliche Verwendbarkeit der Jodwasserstoffsäure für Reduktions-  
von BERTHELOT<sup>2</sup> aufgefunden worden. Er hat sie anfangs  
Zusatz angewandt. Hierbei wird also, wenn sie ihren Wasser-  
t, Jod frei. Es wird jodierend wirken, kurzum, den Prozess  
tig beeinflussen. Dieser Nachteil wird jetzt durch gleichzeitige  
Jodphosphonium oder Phosphor zum Reduktionsgemisch ver-  
r wollen nun ihre Leistungen kennen lernen, erstens wenn sie  
usatz, zweitens in Anwesenheit von Jodphosphonium und drittens  
t von Phosphor zur Verwendung kommt.

#### a) Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz.

LOT, welcher also anfangs ohne Phosphor arbeitete, sagt von der  
s sie jedwede organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff  
gestatte, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die größte  
erstoff enthält. Nach ihm läßt sie sich anwenden: von den  
nd fetten Säuren an bis zu den aromatischen Verbindungen, von  
asserstoff fast gesättigten Äthylenderivaten bis zum Entchloren  
chlorten Verbindungen, und ebenso können mit ihr am Amid,  
selbst Wasserstoffadditionen ausgeführt werden.

rfahren bestand darin, die zu reduzierenden Körper mit einem  
schufs von starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2) 10 Stunden  
i<sup>0</sup> zu erhitzen. Er schätzte den unter diesen Umständen ent-  
uck auf 100 Atmosphären.

matische Stoffe wandte er bis zu ihrem 100fachen Gewichte an  
fsäure an.

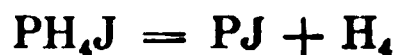
Art reduzierte er Jodäthyl zu Äthan, Äthylalkohol zu Äthan,  
Propan. Methylamin ergab Methan und Ammoniak, Anilin  
ammoniak u. s. f. Benzol glaubte er bis zum normalen Kohlen-  
H<sub>14</sub> reduziert zu haben. (Die Arbeiten waren in den Jahren 1867  
usgeführt worden.)

## b) Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium.

KOLBE<sup>1</sup> hatte bereits im Jahre 1861 gefunden, daß die Benzolderivate Wasserstoff zu addieren vermögen, wenn sie mit Natriumamalgam behandelt werden. Nach ihm hatten auch andere derartige wasserstoffreiche Substanzen dargestellt, aber es stellte sich die vor der erst im Jahre 1868 entwickelten Theorie KEKULÉs höchst merkwürdige Thatsache heraus, daß Abkömmlinge höchstens 6 Wasserstoffatome addieren und dabei in Verbindungen übergehen, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate übergeführt werden können.

Die ältere KOLBESche Mitteilung veranlaßte nunmehr v. BAER, BERTHELOTSchen Versuche bald nach ihrem Bekanntwerden einer Prüfung unterziehen, und zwar unter Bedingungen, von denen er annahm, daß die Reduktion noch günstiger als das Originalverfahren sein würden. Dem BERTHELOTSchen Verfahren wird also erstens Jod frei, welches für Reduktionswirkungen nicht zuträglich ist, und außerdem ist Wasser gegen, welches ebenfalls schädlich wirkt, und diese letztere Schädigung leicht auszuschließen gelingt nur durch Anwendung höchst konzentrierter Säure. Beide Nachteile gedachte er durch Anwendung des Jodphosphoniums zu vermeiden, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure bei dem Reduktionsverfahren frei wird, nach HOFMANNs Vermutung durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort in Jodphosphonium verwandelt wird.

Obgleich sich das Jodphosphonium bei Reduktionsversuchen in der gegebenen Weise verhält, ist aber sein Reduktionsvermögen wider Erwarten doch viel geringer, als das der Jodwasserstoffsäure. Trotzdem ist es BAER ein wertvolles Reagens, weil es, ohne Anwesenheit von Wasserstoff, bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit wie das Natriumamalgam bei den Säuren. Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen muß man dickwandige, nicht zu weit auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich wird. Man bringt zuerst die abgewogene Menge von ihm hinein, gießt den Kohlenwasserstoff z. B. darauf und füllt vor dem Zerschmelzen das Rohr mit Kohlenpulver, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffes eine Explosion eintreten kann. Nach der Reduktion findet man es in lange Nadeln verwandelt, die wahrscheinlich die Zusammensetzung  $PJ$  haben. Die Zersetzung geht im Rohr bisweilen auch ohne Eintritt einer Reduktion vor sich und hat dann nach der Gleichung:



stattgefunden, wodurch sich der starke Druck erklärt.

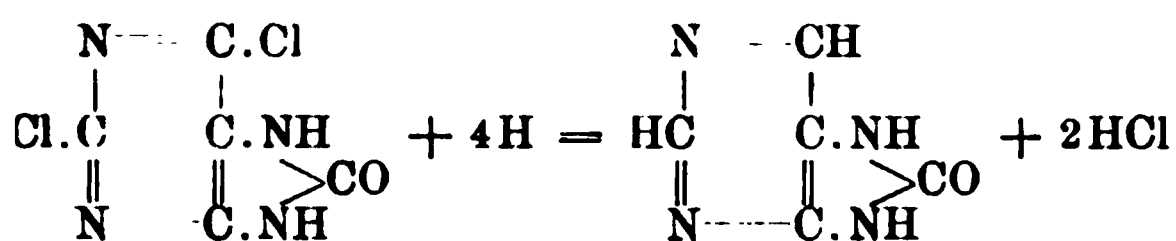
Das Jodphosphonium als Zusatz beim Enthalogenisieren mit Jodwasserstoffsäure zur Fortnahme von freiwerdendem Jod hat dann E. FISCHER in seinen bewundernswerten Arbeiten, die sich auf die Harnsäuresynthese beziehen, benutzt. Führen wir zwei dieser Fälle an. Im Verlaufe der Synthese erhielt er<sup>3</sup> die  $\delta$ -Dimethylharnsäure aus Bromtheobromin mittels Natriumcyanid u. s. w. Die so dargestellte rohe Säure enthält aber noch eine

<sup>1</sup> Ann. 118. 122. — <sup>2</sup> Ann. 155. 267. — <sup>3</sup> B. 28. 2483.



welche trotz ihrer verhältnismäßig geringen Menge durch der durch längere Behandlung mit Alkali nicht entfernt. Sicher gelingt dagegen ihre Beseitigung durch Reduktion. Zu dem Zwecke löst man das Rohprodukt in der vierwässerstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 durch Erwärmen auf und fügt dann unter häufigem Umschütteln so lange Jodphosphonium zu, bis die anfänglich durch den Reduktionsvorgang gefärbte Flüssigkeit nur mehr eine schwach gelbe Farbe besitzt. Jetzt die klare heiße Lösung mit dem gleichen Volumen heissen Wasser mischt, so scheidet sich die Dimethylharnsäure sofort als schwach gelb gelbes Krystallpulver ab.

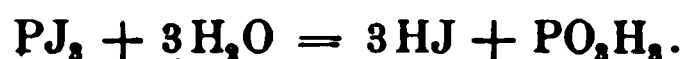
mit dem Hypoxanthin isomere 8-Oxypurin<sup>1</sup> darzustellen, wird folgende 8-Oxy-2.6-dichlorpurin



in gleichen Menge Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 auf dem Wasserbade erhitzt und sodann soviel Jodphosphonium eingetragen, daß das Jod wieder verschwindet. Nach 15—20 Minuten erwärmt man langsam unter weiterem Zusatz von Jodphosphonium, bis eine klare Lösung entstanden ist. Wird sie auf dem Wasserbade abgekühlt, bleibt das jodwasserstoffsäure Oxypurin als schwach gelb gelbe Masse zurück.

### c) Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Die Darstellung des Phosphorzusatzes rührt von LAUTEMANN<sup>3</sup> her. Das durch die Jodwasserstoffsäure freiwerdende Jod wird mit dem Phosphor sofort zu Jodphosphorantimon, der bei Gegenwart von Wasser, welches durch die Jodwasserstoffsäure in das Reaktionsgemisch gelangt, sich augenblicklich in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure umsetzen wird



Man bemerkt in der Wärme einige Nebenreaktionen<sup>4</sup> her, (so wie mit HJ auf 160° für sich erhitzt Phosphoniumjodid u. s. w.), im Verlauf dieser theoretisch so schönen Methode wohl etwas zu beachten, sie in ihrem großen Werte aber nicht ernstlich zu tangieren. Man wendet gelben und roten Phosphor an, und viele derartige Versuche vollziehen sich in offenen Gefäßen, wenn man die Jodwasserstoffsäure konzentriert nimmt. Die dabei aus dem Kühlrohr gasförmige phosphorige Säure kondensiert man durch vorgelegtes Wasser.

Man verfährt im allgemeinen in der Art, wie es v. BAEYER<sup>5</sup> empfohlen hat. Er befestigte auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden

<sup>1</sup> 483. — <sup>2</sup> B. 30. 2213. — <sup>3</sup> Ann. 125. 9. — <sup>4</sup> Cr. 91. 883. 1895.

Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem Rohr in Verbindung steht, so daß man durch den einen verschließbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den anderen das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben brachte z. B. etwa 200 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt  $127^{\circ}$ ) und 50 g Jod. Erhitzte bis zum Kochen, trug Phosphor in sehr kleinen Stückchen ein; auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbte; setzte dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige Menge Phosphor in kleinen Portionen zu, wodurch das Jodoform zu Methylenjod



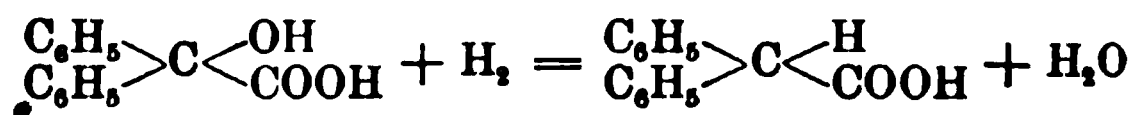
reduziert wird, welches durch Destillation gewonnen werden kann.

LIEBERMANN und TOPF<sup>1</sup> erhielten z. B. bei 1 stündiger Einwirkung 80 g Jodwasserstoff und 6 g weißem Phosphor auf 20 g Anthrachinon und Anthracenbihydrür



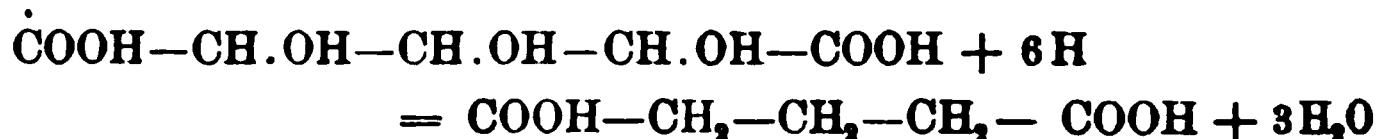
benutzten aber später<sup>2</sup> hierzu mit gleichem Erfolge roten Phosphor.

ZINSSER<sup>3</sup> teilte mit, daß man, wenn man Benzilsäure mit 4 Teilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte  $127^{\circ}$  und rotem Phosphor 4 Stunden im Rückfluß sieden läßt, in guter Ausbeute



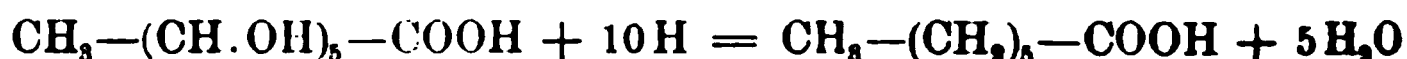
Diphenylsäure erhält. Später hat dann KLINGEMANN<sup>4</sup> gefunden, daß die Ausbeute bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels geradezu quantitativ wird. Er verwandte eine Lösung von 50 g Benzilsäure in 200 g Eisessig, in die 12–13 g Jodwasserstoffsäure und ebensoviel roten Phosphor enthielt. Nach 1 stündigem Kochen unter Rückfluß war die Reduktion beendet, und er gewann das Reduktionsprodukt aus dem Filtrat durch Wasserzugabe aus.

FISCHER<sup>5</sup> erhitzte 1 Teil Trioxyglutarsäure mit 10 Teilen konzentrierter Jodwasserstoffsäure und  $\frac{1}{2}$  Teil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflußkühler, verdünnte dann mit Wasser und entfernte den Jodwasserstoff durch Silberoxyd. Die warm filtrierte farblose Lösung wurde durch Salzsäure vom Silber befreit und zum Sirup



verdampft, welcher beim Erkalten krystallinisch zur Glutarsäure erstarrt.

Wie man in schwierigeren Fällen das Reduktionsprodukt rein gewinnen kann, sehen wir aus folgenden Angaben FISCHERS.<sup>6</sup> Zur Umwandlung von Mannosekarbonsäure in normale Heptylsäure



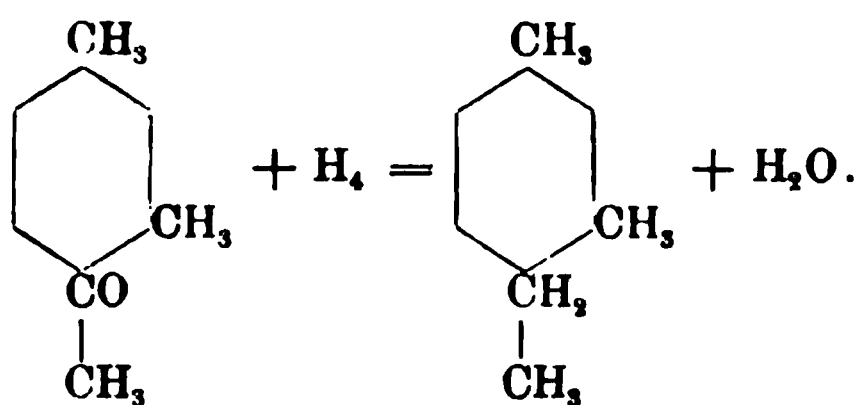
werden 35 g Bariumsalz der ersteren Säure mit 250 g Jodwasserstoff

<sup>1</sup> B. 9. 1201. — <sup>2</sup> B. 20. 1854. — <sup>3</sup> B. 24. 3556. — <sup>4</sup> Ann. 275. 84.

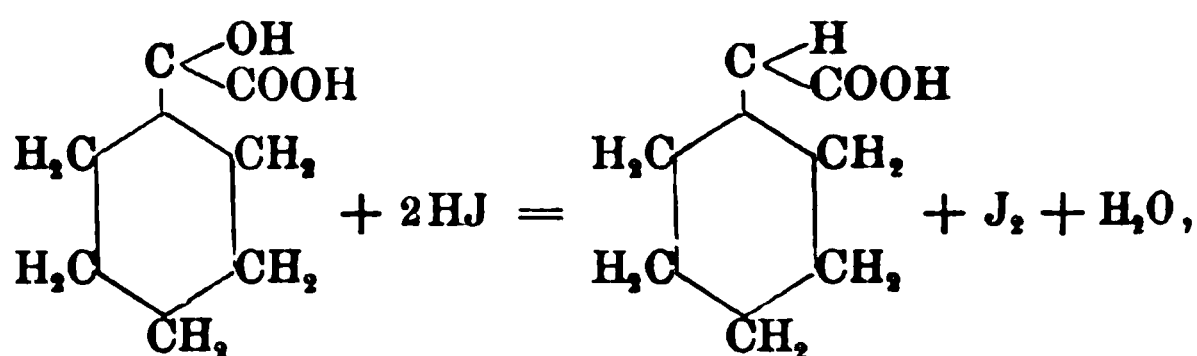
<sup>5</sup> B. 24. 1844. — <sup>6</sup> B. 22. 373.

1. 1,27 und 10 g rotem Phosphor 5 Stunden am Rückfluß. Dann wird die dunkle Lösung mit der doppelten Menge Äther extrahiert. Die Lösung, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit, hinterläßt beim Verdampfen 27 g eines Öles, welches viel Jodverbindungen enthält, die zu zerstören, wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurde es mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein leichtes, stark sauer reagierendes Öl über. Das Destillat wurde vorsichtig mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, dann mit Salzsäure behandelt und mit Äther extrahiert. Der letztere hinterläßt beim Verdampfen 2 g eines neutralen Öles, welches wahrscheinlich Dimethyläthyltoluol ist. Aus der filtrierten, wässrigen Lösung wurden 7 g heptylmethanol gewonnen.

CLAUS<sup>1</sup> verfährt man zur Reduktion gemischt fett aromatischer Kohlenwasserstoffen so, daß man 1 Mol. Keton mit einem Drittel seines Gewichtes Wasser sowie seines Gewichtes rotem Phosphor zu einem Gemisch, und dann unter gelindem Erwärmen 4—5 Mol. Jod zusetzt, so daß die zur Reduktion nötige Jodwasserstoffsäure sich bildet. Nach Erhitzen dieses Gemisches im offenen Kolben über freier Flamme unter Zugabe einiger Tropfen Wasser — wird das braune ölarartige Produkt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wird abgetrennt, die von Jod rot gefärbte ätherische Schicht abgehoben und entwässert, sodann mit Natrium entjodet und der nach Abtrennung des Äthers im Wasserbade gebliebene Rückstand über Natrium destilliert und fraktioniert. Man erhält direkt Kohlenwasserstoffe von konstantem Siedepunkt, und zwar in der Regel in einer Ausbeute von 20 bis 30%. Im ungünstigsten Falle von 15% vom Gewichte des verwendeten Ketons. Man stellte so z. B. Dimethyläthyltoluol aus Dimethylacetyltoluol dar.

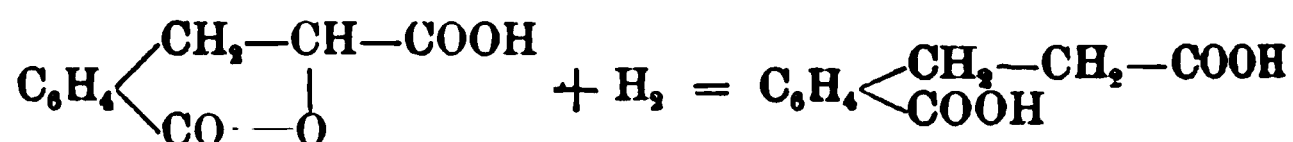


Die Wirkungen als durch Kochen in offenen Gefäßen erreicht man auch durch Erhitzen der Gemische in Einschlußröhren. Dieses kann sich z. B. bei der Reduktion von Oxysäuren von komplizierterer Konstitution nötig machen. BUCHERER,<sup>2</sup> um seine synthetische  $\alpha$ -Oxyhexamethylen- in Hexahydrobenzoesäure überzuführen,



sie in Mengen von je 1 g mit 1 g rotem Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,27 in zugeschmolzenen Röhren etwa 8 Stunden auf 190—200° erhitzen. Aus mehreren vereinigten Reaktionsgemischen kann alsdann mit Wasserdampf eine Säure übergetrieben werden, die ausgefällt und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert, sich als Hexahydrobenzoesäure erwies.

Dafs Laktone bei dieser Art der Reduktion ganz so, wie wenn Laktonbildung nicht stattgefunden hätte, aufgespalten werden, war von vorn herein anzunehmen, und zeigt folgende Mitteilung BAMBERGERS.<sup>1</sup> Er erhielt als er 0,5 g Dihydroisokumarinkarbonsäure



mit 5 g konstant siedender Jodwasserstoffsäure und 0,25 g Phosphor auf 150° erhitzt hatte, 0,3 g Orthokarbonhydrozimtsäure.

Auf diesem Wege ist es auch möglich, die Karboxylgruppe, die in den vorangehenden Mitteilungen unreduzierbar erschien, wenigstens in den höheren Fettsäuren zu reduzieren und so diese Säuren in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe überzuführen. Wie nämlich KRAFFT<sup>2</sup> gefunden hat, lassen sich die höheren Glieder der Fettsäurereihe von der Nonylsäure aufwärts durch diese Art der Reduktion in normale Kohlenwasserstoffe überführen. Er empfiehlt zu dem Zwecke die starkwandige Einschlußröhre aus strengflüssigem Glase mit je 2—4 g der zu reduzierenden Fettsäure, 3—4 Gewichtsteilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7), sowie 0,3—0,4 Gewichtsteilen roten Phosphor und erhitzt nach dem Zuschmelzen zunächst auf 210—240°, jedoch nicht so hoch und so lange, dafs bei den vorgenannten, für Beendigung des Prozesses ungenügenden Mengen, merkliche Jodmengen frei werden und zerstörend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige Temperaturdauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch 2—3mal, wobei man zwischenein jedesmal behutsam öffnet, um den Phosphor zu erneuern und hierbei zugleich, etwa von der dritten Erhitzung beginnend, eine geringe ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetzung der Phosphorverbindungen unter Regeneration von Jodwasserstoff aus einer Bürette zufließen zu lassen. Zum Schlufs der Reaktion schwimmt der Kohlenwasserstoff meist oben auf und kann abgehoben werden; wo nicht, erreicht man dies durch Zugabe von Wasser. Auch kann man ihn mit Äther extrahieren u. s. w.

GRÄBE<sup>3</sup> hatte ursprünglich angegeben, dafs es für Reduktionswirkung genügt, so viel Jodwasserstoffsäure zu nehmen, dafs der Wassergehalt

<sup>1</sup> Ann. 288. 11. — <sup>2</sup> B. 15. 1687. — <sup>3</sup> Ann. 163. 352.

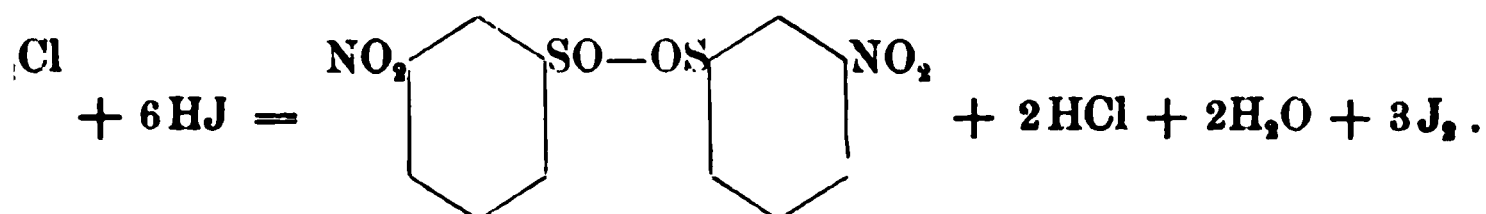
man aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wiederum und phosphorige Säure zu bilden. Für die Karbazolindarstellung benutzte er daher folgende Verhältnisse: 6 g Karbazol, 2 g -8 g Jodwasserstoffsäure.



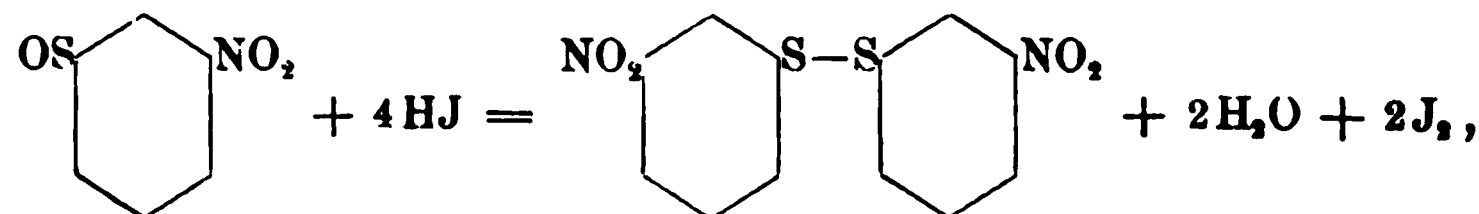
In späteren Angaben von LUCAS<sup>1</sup> erhält man aber die höchsten von den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur bei Anwendung eines Überschusses der reduzierenden Agentien und bei genügender Temperatur. So erhitze er 1,5 g Anthracen im zugeschmolzenen Rohr mit einer Menge roten Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (7) 12 Stunden auf 250° und erhielt so die höchst mögliche Menge desselben den Kohlenwasserstoff C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>. Nach 6stündigem Erhitzen lagerte sich die Wasserstoffanlagerung erst bis zum Kohlenwasserstoff C<sub>14</sub>H<sub>20</sub> ab. GRÄBE war bei seinen Versuchen nicht über C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> hinaus-

gekommen. Er hat längere Zeit für unreduzierbar durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor gehalten, und zwar nur, weil zu wenig Phosphor angewendet worden war. RIMANN und SPIEGEL<sup>2</sup> gelang die Reduktion, als sie 1 Teil 1 Teil rotem Phosphor und 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (vom 1) 16 Stunden auf 250—260° erhitzen. Das Chrysen war auf Chrysenperhydrat übergeführt worden.

Es muß also müssen wir noch die merkwürdige Beobachtung EKBOMs<sup>3</sup> zur Folge, wenn man das Chlorid der m-Nitrobenzolsulfosäure mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt, sich wohl seine reduzierende Wirkung gegenüber der Sulfogruppe geltend macht, die Nitrogruppen unangegriffen läßt.



Es ist, daß, wenn man das so erhaltene m-Dinitrodiphenylsulfon wieder in Eisessig löst und mit stärkerer Jodwasserstoffsäure (z. Gew.) auf dem Wasserbade von neuem erwärmt, auch jetzt die Nitrogruppen intakt bleiben, die noch am Schwefel sitzenden 2 Sauerstoffatome herausgenommen werden,

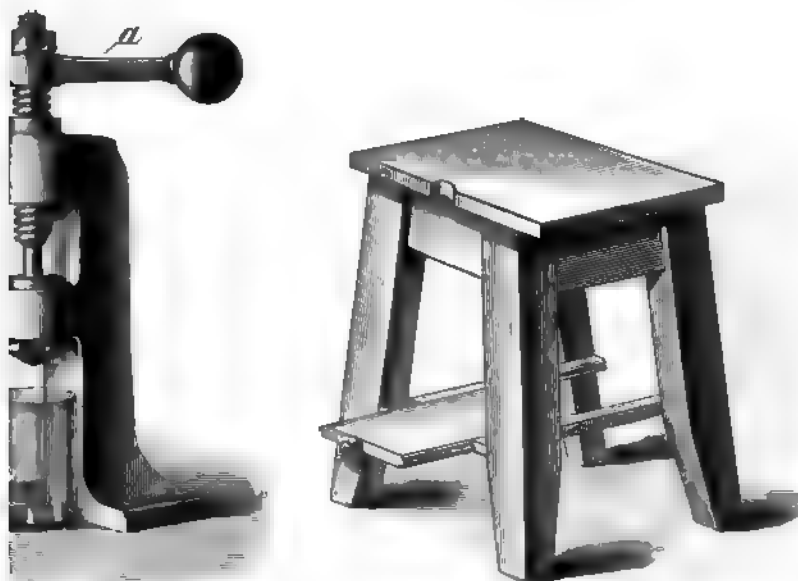


das Dinitrodiphenyldisulfid erhält.

Aliumsulfhydrat siehe Schwefelwasserstoff.

eren untere den Presscylinder aufnimmt, während die obere als die mit dem Pressbolzen verbundene Schraubenspindel dient, einen balanceförmigen Querarm *aa* auf und ab bewegt

bei älteren Konstruktionen die Schraubenspindel und der Presscylinder ein Stück gefertigt waren und sich zusammen drehen, sind jetzt nicht mehr verbunden, sondern unabhängig voneinander durch wird erreicht, daß der Pressbolzen sich beim Drehen der Spindel nur auf und nieder bewegt, wenn Natrium gepresst wird.



Natriumpresse nach BECKMANN. Fig. 114. Tisch zum Befestigen der Natriumpresse.

e in den zu pressenden Metallen (Natrium, Kalium, Lithium) vorunreinigungen, wie z. B. Teile der vielleicht nicht völlig entfernten äußeren Kruste können sich nicht mehr in den Pressen, wie es bei der drehenden Bewegung des früheren Presszylinders.

Presscylinder ist auch jetzt aus 2 Teilen gefertigt. Falls die Spindel sich durch Unreinigkeiten des Metalls verstopft, kann der untere Teil eines beigegebenen Schraubenschlüssels leicht abgeschraubt werdend man den oberen Teil mit einem zweiten beigegebenen Schlüssel festhält.

Man sucht dann bloß durch Einlegen des unteren Teiles in Alkohol das Metall zu lösen, wodurch gewöhnlich auch die die Öffnung Unreinigkeit entfernt wird, um nach dem Wiedereinschrauben des Presscylinders des im Presscylinder verbliebenen Natriums fortfahren zu können. Man kann man durch Auswechseln des Unterteiles gegen solches die Öffnung leicht einen Natriumfaden oder Band von anderen Dimen-

sionen erzielen. Sowohl der Presscylinder als auch das diesen umgebende Gussstück des Pressenständers und dieser selbst sind stärker als früher gestellt, so daß ein vorgekommenes Ausweiten des Cylinders und Reißens des Gussstückes oder des Pressenständers nunmehr ausgeschlossen sind.

Die Presse wird am vorteilhaftesten auf einem niederen soliden Tischchen (vgl. Figur 114 auf Seite 975) am Rand so aufgeschraubt, daß der Querarm der Presse *aa* für den Pressenden in bequemer Höhe liegt. Gefäße von beliebiger Form und Größe unter die Pressöffnung gebracht werden können. Durch Hervorziehen eines im Unterteil des Tischchens gebrachten Schiebers erhält man eine bequeme Unterlage zum Aufstellen der Gefäße. Den Tisch selbst befestigt man an Wand und Fußboden. Während des Nichtgebrauches der Presse entfernt man den Presscylinder, bringt an seine Stelle ein mit Paraffinöl gefülltes in einem Kork steckendes Glas an und läßt den Pressbolzen soweit nieder, daß er vom Öl bedeckt bleibt.

Auf folgendem Wege kommt man auch ohne maschinelle Vorrichtung zu sehr fein verteiltem Metall. Man erwärmt Natrium, das sich in einer Kochflasche mit Petroleum übergossen befindet, bis auf ca. 120°. Die verkorkte Flasche wird kräftig umgeschüttelt und nach Entfernung des Stopfens an einen vor Erschütterung geschützten Ort gestellt. Nach dem Erkalten hat dann das Metall seine feine Granulierung beibehalten. Geht man beim Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt aber das fein verteilte Natrium beim Erkalten wieder zusammen. LEVY und ANDREOCCI<sup>1</sup> behaupten, daß bei Anwendung von geschmolzenem Paraffin an Stelle von Petroleum noch feiner verteiltes Produkt erhalten wird, während andere<sup>2</sup> Xylol für besonders geeignet erklären. Nach dem Schütteln wird das Paraffin abgegossen und der Rest mit auf 50° erwärmtem Petroläther fortgenommen. Man bewahrt das Metall dann auch nach ihnen am besten unter nicht siedendem Ligroin auf, um es vor dem Gebrauche schnell trocknen zu können.

Abfälle, die bei der Benutzung des Natriums durch Beschneiden des metallischen Produkts so reichlich erhalten werden, schmilzt man in einem emailliertem Eisentopf unter Toluol zusammen. Man erhält so alles in Form vorhandene Natrium in Form eines blanken Regulus.<sup>3</sup>

#### a) Natrium und Äthylalkohol.

Reduktionswirkungen mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung erzielt man am besten so, daß man das Natrium in die kochende Lösung einträgt. Schon v. BAEYER<sup>4</sup> hat das Verfahren zur Reduktion des Chloroxindolehls zu Indol verwendet. Auch WISCHNEGRADSKY<sup>5</sup> kam so vom Äthylpyridin zum Hexahydroäthylpyridin.

<sup>1</sup> B. 21. 1464. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 54. 116.

<sup>3</sup> Es sei hier gestattet darauf hinzuweisen, daß irgendwie größere Mengen Natrium auf Wasserzusatz furchtbar explodieren. So verunglückte in einem dem Verfasser bekannten Laboratorium ein Diener dadurch, daß er Wasser in eine Flasche laufen ließ, auf deren Boden mit dem bekannten grauen Überzuge bedeckte Natriumscheiben lagen, mit denen größere Äthermengen unter öfterem Nachwerfen der Scheiben lange Zeit getrocknet waren. Man beseitigt Natriumreste gefahrlos durch Aufwerfen auf ein Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Ofen.

<sup>4</sup> B. 12. 459. — <sup>5</sup> B. 13. 2401.



ktion ist aber erst 14 Jahre später durch LADENBURG<sup>1</sup> zu von allgemeiner Anwendbarkeit geworden, der die für ihre notwendigen Kautelen festgestellt hat. Es sei von vornherein für sie nur absoluter Alkohol zu brauchen ist. Schon 96pro- l macht die Erfolge auf diesem Wege zu recht unbefriedigen- ie Reduktionen erweisen sich in seiner Gegenwart geradezu als Es scheint auch wesentlich zu sein, den absoluten Alkohol in gem Überschufs zu nehmen und dafür zu sorgen, daß die während die des Siedepunktes der alkoholischen Lösung ist.

große Erfolg der Methode war der, daß sie eine mühe- g des Cyanrestes  $-\text{CN}$  in den Amidrest  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  ge- hat sie einen ganz neuen, und was höchst wichtig ist, kaum bietenden Weg zur Darstellung von Aminen, Diaminen u. s. w. wenn das Ausgangsmaterial zwei Cyangruppen enthält, werden iziert.

allung des Pentamethyldiamins aus Trimethylencyanid ver- ag so, daß er letzteres in der 8fachen Menge absoluten und nach und nach 4 Teile Natrium unter Ausschluss von itrug.



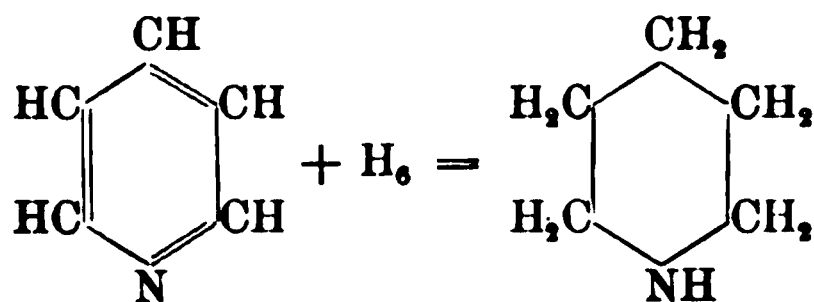
so das Pentamethyldiamin leicht zugänglich geworden ist, len bis zu diesem LADENBURGSchen Verfahren verwendeten ionsmethoden nur spurenweise zu erhalten.<sup>3</sup> Die erste Über- aniden in Amide durch Wasserstoff in statu nascendi hatte <sup>4</sup> ausgeführt, indem er von der Blausäure zum Methylamin



nten alkoholische Salzsäure und Zink als Wasserstoffquelle, ren liefert so ungenügende Ausbeuten, daß es als Darstellungs- ie nicht in Betracht kommen kann. So hat es denn alles ihr 40 Jahre gedauert, bis für eine in ihrer Wichtigkeit nie e Reaktion der richtige Weg der Ausführung gefunden

derem Werte erweist sich die Methode ferner zum Hydrieren per.

ndlung von Pyridin in Piperidin löste er<sup>5</sup> in einem geräumigen t einem Rückflusskühler verbunden war, 20 g Pyridin in 150 g hol und erwärmte auf dem Wasserbade



— <sup>2</sup> B. 27. 1465. — <sup>3</sup> B. 16. 1151. — <sup>4</sup> Ann. 121. 129.

Dann trug er nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wurde oder sich Natriumalkoholat ausschied, setzte er Alkohol zu, und führte die Reaktion überhaupt so schnell als möglich zu Ende. Ist alles Natrium verbraucht, so läßt man erkalten, fügt etwa das gleiche Volum Wasser zu, destilliert vorsichtig aus einem Bade ab. Das gebildete Piperidin geht vollständig mit dem Alkohol über. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird das Destillat zur Trockne gedampft. Die Ausbeute ist so gut wie theoretisch.

Zur Reduktion des  $\alpha$ -Lutidylalkins<sup>1</sup> zu  $\alpha$ -Lupetidylalkin

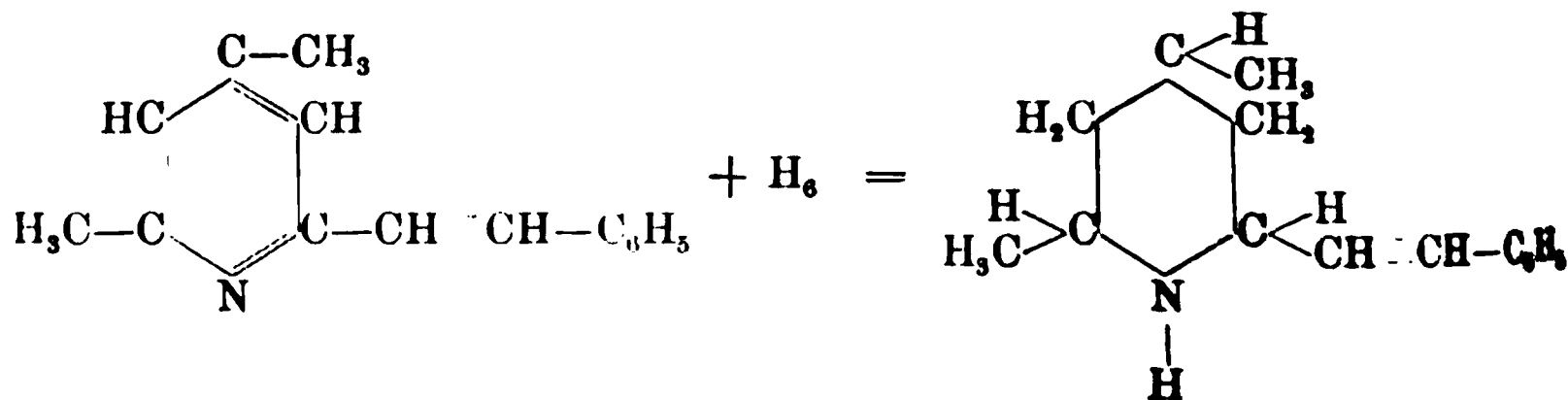


wurden 50 g Natrium, welches in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben erhitzt wurde, mit der heißen Lösung von 13 g Base in 10 fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und, sobald die Reaktion träge wurde, heißer absoluter Alkohol zugegeben. Nachdem alles Natrium verschwunden war, ward der durch Wasser zerlegte Kolbeninhalt von Alkohol vollständig befreit, mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurückgebliebene braune Rückstand ward der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei fast alles zwischen 230 und 237° überging. Bei nochmaliger Destillation ging die Base ziemlich vollständig zwischen 232—234° über. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ .

Für die vorzüglichen Ausbeuten, die man erhält, sei angeführt, daß 99 g reines, aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenes Pikolin bei der Hydrierung 139 g ganz trockenes Pipekolinchlorhydrat, d. h. 96% der theoretisch möglichen Ausbeute lieferten.

Die ausgezeichneten Erfolge dieser Methode in der Pyridinreihe werden jedoch in der Chinolinreihe nicht erzielt. Wohl lassen sich Chinolin und Chinaldin so reduzieren, aber die Resultate sind nicht so gut, wie wenn man zu dieser Reduktion Zinn und konzentrierte Salzsäure benutzt, und Mström fand bei seinen Versuchen zur Reduktion von Vinylchinolin  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , daß sie mit Natrium und Äthylalkohol überhaupt nicht ausführbar ist, sondern nur nach der zweiten Methode gelingt.

Ist das Ausgangsmaterial ein noch komplizierteres, welches bei dieser Methode zu Nebenreaktionen aller Art Veranlassung geben kann, so werden ebenfalls die Resultate nicht übermäßig gut sein können. So erhielt Dumas bei seinen Versuchen, ein Dimethylstilbazol zum Dimethylstilbazol zu reduzieren

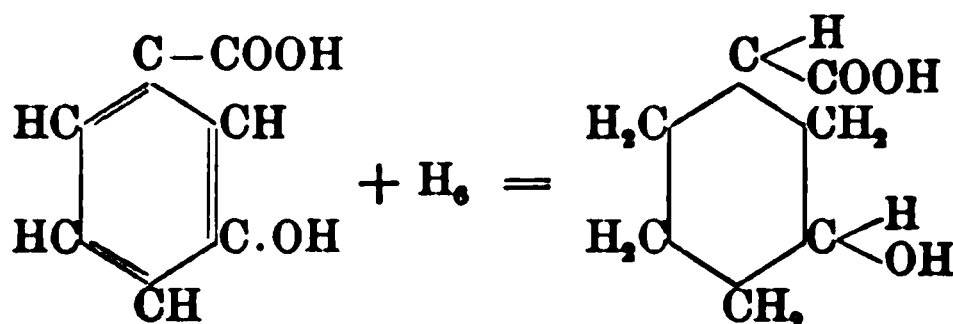


<sup>1</sup> B. 24. 1673. — <sup>2</sup> B. 27. 2692. — <sup>3</sup> B. 27. 83.

gangsmaterial nur so viel Reduktionsprodukt, daß es eben zu  
langte. Man darf also auch Reaktionen sozusagen nicht über-

n bewährt sich die Methode wieder bei der Hydrierung von  
en, wie z. B. Oxykarbonsäuren, obwohl Benzol selbst doch nur  
hydriert wird.

ziert EINHORN<sup>1</sup> 5 kg m-Oxybenzoesäure bei Siedetemperatur in  
von 245 kg Äthylalkohol mit 25 kg Natrium. Hierbei findet  
sch Ausscheidung eines Salzes eine Trübung statt, allmählich  
die Flüssigkeit, indem sich das Salz auflöst, wieder klar. Nach  
wirkung verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und fügt so viel  
e hinzu, daß die Masse eben noch alkalisch reagiert. Hierauf wird  
abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit Schwefel-  
säuert, und sofort wieder mit Soda alkalisch gemacht. Man fügt  
nun Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung zu, um un-  
n-Oxybenzoesäure eventuell zu zerstören, säuert unter Zugabe von  
Lösung mit Schwefelsäure an und sättigt die Flüssigkeit mit  
at. Beim Ausäthern erhält man jetzt die Hauptmenge der ge-  
xahydro-m-oxybenzoesäure



nes Öles, während sich der Rest nach dem Einengen der sauren  
durch abermalige Extraktion gewinnen läßt. Das ölige Reaktions-  
essen Menge 4,5—5 kg beträgt, wird durch Zugabe eines Gemisches  
ester und Benzol fest, worauf es aus Essigester umkrystallisiert  
er ist also trotz der starken Wasserstoffanlagerung die Hydroxyl-  
verändert geblieben, welche dagegen durch Jodwasserstoffsäure, ohne  
ierung des Kerns stattgefunden hätte, reduziert worden wäre.)

PERKIN und SUDBOROUGH<sup>2</sup> kann man aus Säurechloriden leicht  
efriedigender Weise Aldehyde und Alkohole erhalten, wenn man  
ide in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium reduziert. Sie  
so vom Butyrylchlorid zum Butylaldehyd und Butylalkohol,  
lchlorid zum Benzylalkohol, vom o-Toluychlorid zum o-Tolyl-

b) Natrium und Amylalkohol (Kaprylalkohol).

tärker reduzierend, bzw. wasserstoffanlagernd als in äthylalkoho-  
t Natrium in amylalkoholischer Lösung. Diese Methode ist von  
ausgearbeitet.

eigt sich also wieder jene Erscheinung, die schon öfters im Buche  
tönen der Reaktionen“ bezeichnet worden ist. Das Prinzip der

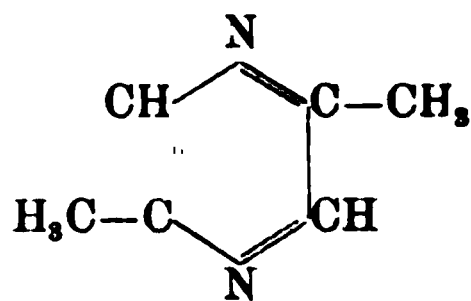
Reaktion bleibt das gleiche, nur verstärkt oder vermindert man sie durch Anwendung eines homologen oder isologen Körpers. Überduktionswirkung des Natriums in siedendem Methylalkohol ist viel bekannt, obgleich es sehr wohl möglich ist, daß sie in einigen Fällen der in Äthylalkoholischer Lösung vorzuziehen sein wird, da die Temperatur niedriger bleibt. Im siedenden Methylalkohol muß die Stoffeinwirkung bzw. Addition schon bei etwa 66° vor sich gehen, in den Äthylalkohol vollzieht sie sich bei etwa 79°, im Amylalkohol bei einer Temperatur höher als 132°. Denn die Siedepunkte aller drei werden durch die in ihnen gelösten Stoffe höher liegen als die der reinen. Vereinzelt sind auch zur weiteren Verstärkung der Reaktion Octyl- und andere hochsiedende Isomere benutzt worden.

Schon beim Ausschütteln mit Amylalkohol hatten wir Verunreinigungen von ihm zu erwähnen, die dieses stören. Auch hier macht sich ein solches manchmal in lästiger Weise geltend. KONEK<sup>1</sup> beobachtet, wenn man als rein bezogenen Amylalkohol mit Natrium kocht, brochen aus dem Kühler ein basisches Gas entweicht. Als er die Säure passieren ließ, vermochte er aus 800 g verarbeitetem Amylalkohol 0,1 g salzsaures Salz zu erzielen.

Sehr eingehend haben sich dann BAMBERGER und EINHORN<sup>2</sup> diesem Gegenstand beschäftigt.

Der Basengehalt des technischen „reinsten“ Amylalkohols ist auch schon früher von anderer Seite aufmerksam gemacht worden, fanden, je nach der Provenienz sehr wechselnd; während sie jahrelang einem Präparat gearbeitet haben, welches Basen gar nicht oder nur in geringen Mengen enthielt, konnten sie aus dem zu anderen Zeiten aus verschiedenen Bezugsstellen bezogenen Amylalkohol ungefähr 0,1% alkalischer Substanzen ermitteln.

Unter diesen basischen Substanzen vermochten sie sicher Pyrazin namentlich 2,5 Dimethylpyrazin



nachzuweisen, neben denen wohl noch ein Gemisch von Homologen vorhanden ist.

Als Beispiel für die störenden Wirkungen der Verunreinigungen führt EINHORN<sup>3</sup> an, daß bei der Reduktion der o-Diäthylbenzylaminosäure mittels Natrium und siedendem Amylalkohol dieser von den Verunreinigungen frei sein muß, weil sich sonst die entstehende cis-Hexahydrodiäthylbenzylaminosäure nicht isolieren läßt.

Die bei diesen Reduktionen erhaltenen basischen Produkte kann man so gewinnen, daß man den Amylalkohol mit saurem Wasser wieder

<sup>1</sup> B. 28. 1638. — <sup>2</sup> B. 30. 224. — <sup>3</sup> Ann. 300. 165.

die reduzierten Körper saurer Natur, so kann man sie direkt Natriumsalze mit Wasser ausschütteln. Den der wässerigen flüssigen Amylalkohol treibt man mit Wasserdampf über. Hat man das Reduktionsprodukt erhalten, so wird man das aus dem überschüssigen Ätznatron mit Wasser ausschütteln, den Amylalkohol nun möglichst weit direkt oder in der Luftleere abdestillieren, an ebenfalls den letzten Rest schließlich mit Wasserdampf

um im Amylalkohol zu Boden sinkt, wodurch leicht ein Rückfluß herbeigeführt wird, empfiehlt TAFEL<sup>1</sup> zur Vermeidung des Benetzens des Bodens des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand vor direkter Berührung mit dem Metall zu schützen.

BAMBERGER<sup>2</sup> die Methode für die Hydrierung von Naphtalin, und ihr die Form gegeben, die zu reduzierende Substanz in Lösung zu lösen, und diese Lösung in siedendem Zustande und in einem Strahl zur Gesamtmenge des zur Reduktion bestimmten fließen zu lassen. Das letztere befindet sich in Form dünner Schichten geräumigen, möglichst langhalsigen und mit gut funktionierender versehenen Kolben. Die Reaktionstemperatur wird bis zum Ende der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols gehalten.

ER bemerkt ausdrücklich, daß die hydrierten Basen auch ohne Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung übergehen, jedoch in erheblich geringerer Menge. Wendet man dabei kein Natrium an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab, und der größte Teil des angewendeten Naphtylamins geht z. B. unverändert in Lösung hervor.

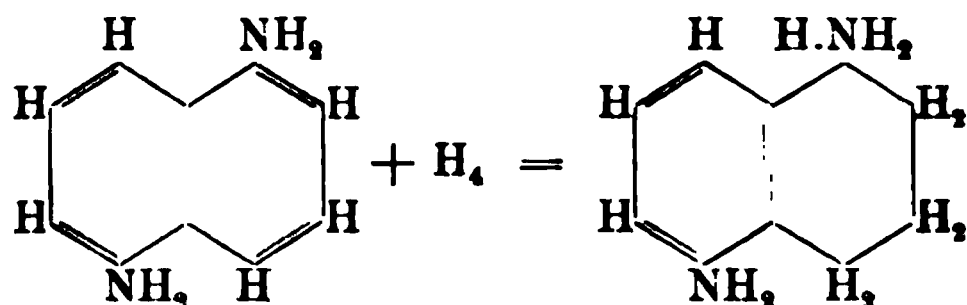
Die Vorbereitung des Gemisches empfahl er anfangs in folgender Weise

daß das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der theoretisch geforderten Menge angewandt wird, sich aufgelöst hat — bei 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol entsprechen, 30 Minuten erforderlich —, wird die noch heiße Flüssigkeit geschüttelt, die leichtere Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet, und mit Benutzung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert und der Rest weder durch Krystallisation oder fraktionierte Destillation gesondert, die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80% der Theorie, in allen Fällen erreichen sie fast die theoretische Zahl.<sup>3</sup>

Wie er<sup>4</sup> angegeben, daß man auch beim Eintragen des Natriums, Portionen von je 4—5 g, in die siedende Lösung zum Ziele kommen kann, als diese Art zu arbeiten unstreitig zweckmäßiger ist, als das Eintragen der amyalkoholischen Lösung zur Gesamtmenge des Natriums, so langsamer und ergiebiger zur Wirkung komme. Nur in Fällen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist, sollte man nicht hitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es ratsamer

sein, das gesamte Natrium auf einmal in Reaktion zu bringen. In Falle aber muß man gegen das Ende der Operation, sobald die Auf des Metalls anfängt, träge zu werden, durch nachträglichen Zusatz von Amylalkohols der Reaktion zu Hilfe kommen.

Die Hydrierung des 1,5-Naphtylendiamins geschah also z. B. so: der Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18 in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4—5 g w Dabei schlug die anfangs dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in ein Braun um. Da das salzsaure Salz des entstandenen 1,5-Tetrahydronap diamins



in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol aber äußerst schwer löslich ist, ihm die hydrierte Base durch öfteres Schütteln mit salzsäurehaltigem quantitativ entzogen werden.

Über den Wert seines Hydrierungsverfahrens im Verhältnis zu dahin fast ausschließlich hierfür verwendeten Jodwasserstoff auf BAMBERGER, daß sein Verfahren vor der Anwendung dieses folgende bietet. Man operiert in offenen Gefäßen, kann größere Quantitäten mal in Angriff nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos gleichen Resultate wie mit jenem. So gelingt es ohne Schwierigkeit, Phenanthren 4 Wasserstoffatome einzuführen, zu welchem Zwecke man den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlussrohr mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 220—240° erhitzen mußte. In vereinzelten Fällen beobachtet man sogar Reduktionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist. So nimmt das Reten, welches nannten Säure bei 100° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol 4 Wasserstoff auf, und wird das der Hydrierung bisher gänzlich unzugänglich Diphenyl, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor nicht beeinflusst wird, nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit zu 70% in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt.

Anthracen nimmt so nur 2 Atome Wasserstoff auf, während Jodwasserstoff und Phosphor eine vollständige Hydrierung ermöglichen, und in Gebieten der einringigen, so sehr viel schwieriger reduzierbaren Kohlenwasserstoffe sollte die Methode nach anfänglicher Meinung überhaupt ihren Wert versagen.

Dieses letztere trifft nun nur ganz bedingt zu. Wenn wohl Benzol nicht hydriert werden kann, werden doch viele seiner Abkömmlinge in wasserstoffreichere Produkte übergeführt, so z. B. die Benzoesäure in Hexahydroderivat überhaupt erst auf diesem Wege im Jahre 1892 allgemein geworden ist.

Die Untersuchung der in alkalischer Lösung entstehenden Reduktionsprodukte aromatischer Karbonsäuren, zu der wir jetzt kommen, hat ergeben, daß sich der Reduktionsvorgang in 3 Phasen vollzieht, indem

und Hexahydroderivate entstehen. Je nach der Art des gelingt es, den Prozess in einer dieser Phasen festzuhalten, und die minder in die höher hydrierten Säuren überzuführen. Nach Untersuchungen liefern z. B. Phtalsäure und Terephtalsäure bei a mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur Dihydro-er Wärme dagegen Tetrahydroderivate, und diese lassen sich ch weiteres Kochen mit demselben Reduktionsmittel in Hexa-überführen. Ferner wird nach den Untersuchungen EINHORN<sup>2</sup> drobenzoessäure durch Kochen mit Natriumamalgam in wässriger  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoessäure reduziert, während nach ASHANS<sup>3</sup> bei n der Benzoessäure mit demselben Mittel unter gleichzeitigem Ein-Kohlensäure direkt die  $\Delta^2$ -Tetrahydrobenzoessäure entsteht und OFF<sup>4</sup> gezeigt hat, daß sich sogar in beträchtlicher Menge Hexa-äure bildet, wenn man die Lösung mit Natrium in siedender scher Lösung reduziert.

Wir also nun zuerst die Versuche an, die zu der jetzt so bequem Hexahydrobenzoessäure führen sollten, aber viele Jahre lang nicht ur sicheren Feststellung ihrer Formel genügende Material lieferten. 1861 wies KOLBE in einer kurzen Notiz bereits darauf hin, daß ure in sauren Lösungen durch Natriumamalgam zu einer öligen ert werden kann.<sup>5</sup> Bei der Fortsetzung dieser Arbeit erhielt ne von ihm Benzoleinsäure genannte Säure, indem er auf die sung der Benzoessäure unter Zuleiten von Salzsäure Natrium-ken ließ. HERMANN beschreibt<sup>6</sup> seine Säure als eine ölförmige, sigkeit von starkem Valeriansäuregeruche und schwach sauren i. Nach der Analyse ihres Äthylesters gab er ihr die Formel robenzoessäure,  $C_7H_{10}O_2$ . Augenscheinlich hatte HERMANN sehr nz in Händen. R. OTTO glaubte die gleiche Säure unter den dukten der Benzilursäure erhalten zu haben. Diese Säure erhielt eduktion der Hippursäure mittels Natriumamalgam. Er nimmt i ihrer Spaltung beim Kochen mit Ätzkali in Glykokoll, Benzyl-Benzoleinsäure die wenig wahrscheinliche Formel  $C_{16}H_{21}NO_4$  an, ot sie als einen sehr unbeständigen krystallinischen Körper, der stallisieren in Benzoessäure übergeht.

WNIKOFF<sup>7</sup> versuchte dann ebenfalls mit wenig Erfolg nach HER-bren zur Hexahydrobenzoessäure zu kommen. Auch langdauerndes Benzoessäure mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung besseren Resultate. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf  $280^\circ$  nzoessäure in Kohlenwasserstoffe über, wie schon BERTHELOT ge-

Nach mehrmals mißglückten Versuchen wandte er sich dann deren Reduktionsmittel, dem metallischen Natrium in Lösungs-her Temperatur.

ungsmittel nahm er zuerst siedenden Eisessig und dann Amyl-iter verwandte er den Kaprylalkohol. Bei seiner Anwendung Möglichkeit, die Temperatur der Reaktion um ca.  $50^\circ$  weiter zu auf die Ausbeute und die Reinheit des Produktes gut wirkt.

58. 157. — <sup>2</sup> B. 26. 457. — <sup>3</sup> B. 24. 1865. — <sup>4</sup> B. 25. 886.

18. 120. — <sup>6</sup> Ann. 132. 75. — <sup>7</sup> B. 25. 3356.



Leider kann dieser Alkohol aber wegen der Bildung komplizierter Kondensationsprodukte nicht zu mehrmaligem Gebrauch dienen. Mit Amylalkohol bildet sich neben den Hydrosäuren eine bedeutende Menge Baldriansäure, augenscheinlich durch die Oxydation des Alkohols in Gegenwart von Alkali, worauf hinzuweisen hier nicht unterlassen werden soll. Er kam dann, indem er sich an die Vorschriften BAMBERGERS<sup>1</sup> schloß, schließlich zur Hexahydrobenzoesäure. Unveränderte Benzoesäure trieb aus dem Reduktionsgemisch mit Wasserdämpfen über. Das nun bleibende ölige Säuregemisch reinigte er durch fraktionierte Destillation, die schließlich die in reinem Zustande gut krystallisierende Hexahydrobenzoesäure lieferte. (Beim Natriumamalgam werden wir aber sogleich eine Reduktionsmethode der Benzoesäure kennen lernen, die in weit bequemerer Weise zwar nur bis zur Tetrahydrosäure führt, deren Überführung auf indirekte Wege in die Hexahydrosäure aber keine Schwierigkeiten bereitet.)

Während also  $C_6H_5-COOH$  nach diesem Verfahren hydrierbar ist, versagt die Methode völlig bei  $C_6H_5-NH_2$ . Anilin<sup>1</sup> wird sogar, wenn es in Oktylalkohol löst, nicht durch Natrium reduziert.

Wenn auch Anilin auf diesem Wege nicht hydrierbar ist, so gelingt es doch sehr wohl mit der o-Anilinsulfosäure, d. i. der Sulfanilsäure. Diese Versuche sind von EINHORN und MEYERBERG<sup>2</sup> ausgeführt. Der Verlauf ist allerdings durchaus kein glatter, aus Gründen, die wir gleich bei der Salicylsäure kennenlernen. Die Hexahydrosulfanilsäure, welche in 2 Formen, nämlich als cis- und trans-Säure entsteht, gewannen sie schließlich in Form ihres Äthylester. Daraus kann man vielleicht schließen, daß, wenn bei dieser Reaktion ein Wasserstoffatom der Karboxylgruppe durch Äthyl blockiert, also der Äthylester der Säure das Ausgangsmaterial gewesen wäre, der Verlauf der ganzen Reaktion trotz der der Reaktion innewohnenden verseifenden Kraft ein glatterer gewesen wäre.

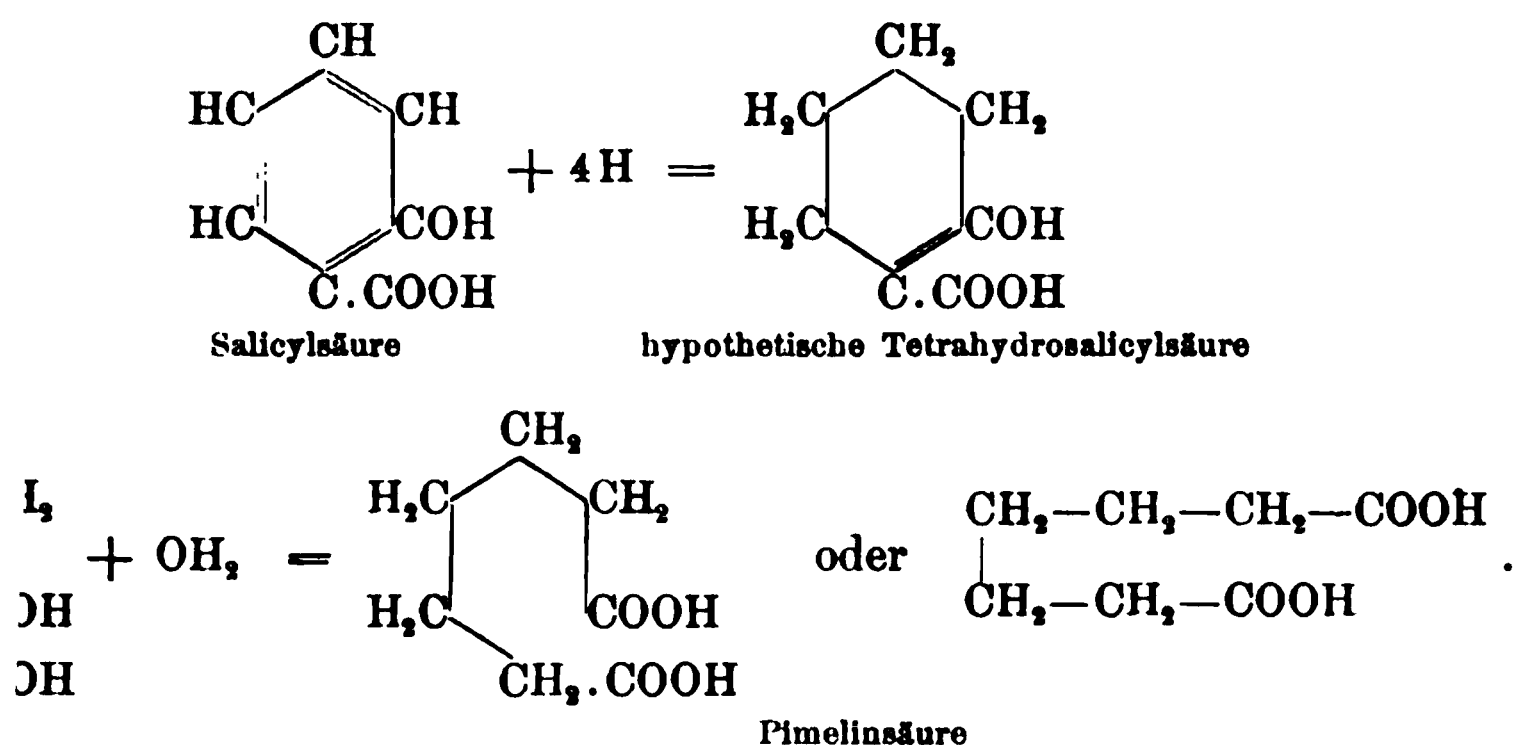
Dieser Anschauung trägt folgendes Patent<sup>3</sup> Rechnung. Ihm zufolge nimmt man 5 kg Monomethyldioxybenzoesäureester in ca. 100 kg Amylalkohol und bei Siedetemperatur durch etwa 60 kg Natrium unter gleichzeitigen Zusatz von weiteren 300 kg Amylalkohol reduzieren. Die resultierende Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, in welches das Natriumsalz der im Petroleum gleichzeitig verseiften Hexahydrosäure übergeht. Die wässrige Lösung wird nach dem Wegkochen des gelösten Amylalkohols angesäuert und nach Zusatz von Soda mit übermangansaurem Kalium bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Der dann wieder angesäuerten Lösung wird mit Äther die Hexahydromethyldioxybenzoesäure entzogen.

Wie Benzoesäure und diese Methyldioxybenzoesäure lassen sich auch Amido- und sonstige Oxybenzoesäuren auf diesem Wege hydrieren, wie EINHORN und WILLSTÄTTER<sup>4</sup> gezeigt haben. Dabei macht sich aber eine Nebeneigenschaft der Reaktion sehr bemerkbar, nämlich ihre ringsprengende Kraft unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Vollständig hydrierte Ringe stehen doch den aliphatischen Verbindungen sehr nahe, man betrachtet sie ja deshalb als alicyclische, und sie gehen durch Aufspaltung des Ringes leicht in gerade Kohlenstoffketten mit 6 Gliedern über. Hieraus erklärt sich

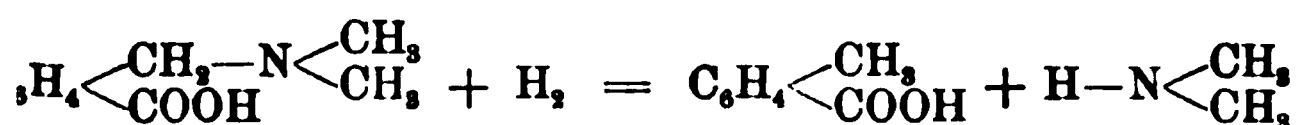
<sup>1</sup> B. 22. 1311. — <sup>2</sup> B. 27. 2466. — <sup>3</sup> D. R.-P. 81443.

<sup>4</sup> B. 27. 331.

h z. B. bei dieser Reduktion über die tetrahydrierte Salicylsäure  
nsäure bildet.



implizierter konstituierte Ausgangsmaterialien ist ein ganz besonders  
Arbeiten nötig. FRIEDLÄNDER und MOSCZYC<sup>1</sup> hatten schon an-  
fs, wenn man p-Dimethylbenzylaminkarbonsäure



riumamalgam in wässriger Lösung zu reduzieren versucht, Zerfall  
lsäure und Methylamin eintritt. EINHORN,<sup>2</sup> der seine Versuche  
an p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure anstellte, sagt hierüber:

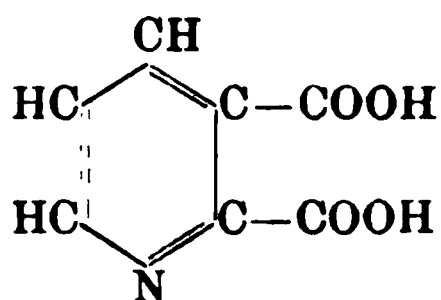
an die Reduktion der p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure, und das  
ir sämtliche bisher untersuchten analogen Säuren, nicht mit der  
ige Natrium aus, so bleibt ein Teil der p-Diäthylbenzylamin-  
unangegriffen. Das nämliche ist oft der Fall, wenn man zu  
ziert oder ungeeignete Mengen Alkohol verwendet. Reduziert  
seits gewisse Benzylaminkarbonsäuren zu lange, so spalten die  
eten Hexahydrosäuren den Stickstoff ab und es entstehen stick-  
stanzen. Um zu einheitlichen Reduktionsprodukten zu gelangen,  
jedem einzelnen Fall ein sehr genaues Ausprobieren der richtigen  
dingungen erforderlich. Ihm gelang es denn auch zu der Hexa-  
aminkarbonsäure zu kommen.

ergleich der LADENBURG'schen und BAMBERGER'schen Methode  
r Anschauung, daß erstere als das milder wirkende Verfahren  
leichter hydrierbaren stickstoffhaltigen Ringe, letzteres mehr für  
Benzolderivate eignet. Denn Pyridinabkömmlinge, die bei der  
in amyalkoholischer Lösung bereits zerfallen, liefern in äthyl-  
r Lösung noch glatt das erwartete Reduktionsprodukt, wie wir  
itteilungen BESTHORNS<sup>3</sup> sehen.

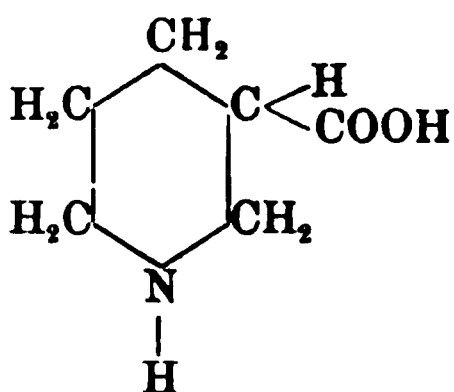
3. 1140. — <sup>2</sup> B. 29. 1591.

3. 8151.

Zunächst reduzierte er die Chinolinsäure

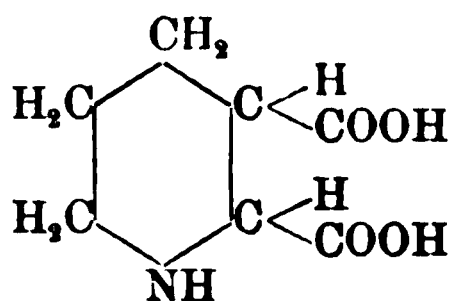


in amyalkoholischer Lösung mit Natrium. Hierbei wurde unter Kohlendioxidabspaltung Hexahydronikotinsäure



gebildet. Diese Reaktion spielt sich aber in zwei Phasen ab. Zuerst wird die Chinolinsäure — infolge der hohen Reaktionstemperatur — die  $\alpha$ -Karbonylgruppe vom Pyridinkern losgelöst und die so gebildete Nikotinsäure wird dann durch den Einfluß des Reduktionsmittels zur Hexahydronikotinsäure reduziert.

In ganz anderer Weise verläuft die Reduktion der Chinolinsäure, wenn man sie in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium vornimmt. Hier ist die Reaktionstemperatur keine so hohe, wie bei der Reduktion mit Amylalkohol, infolgedessen bleiben beide Karboxylgruppen intakt und man erhält die hydrierte Chinolinsäure



Das Reaktionsprodukt ist aber insofern kein einheitliches, als es eine Mischung von Säuren von empirisch gleicher Zusammensetzung enthält, von denen eine die cis-, die andere die trans-Form ist.

#### c) Natrium in Gegenwart von Äther.

Das Natrium wendet man für ätherische Lösungen im allgemeinen an, indem man die zu reduzierende Substanz in dem 5—6 fachen Volumen wässerten Äthers löst und das Metall einträgt, oder man löst den Stoff in so viel Äther, Benzol u. s. w., daß Natrium in dieser Flüssigkeit sinkt, und schichtet sie nunmehr auf Wasser.

So war PERKIN<sup>1</sup> bei seinen Untersuchungen über die Kondensationsprodukte des Önanthols zu einem Aldehyd  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\cdot\text{CHO}$  gekommen, um ihn in den Alkohol überzuführen, wurde er in Eisessig gelöst und mit

<sup>1</sup> B. 16. 1031.

zugegeben. Das sodann durch Wasser abgeschiedene Öl wurde  
st, und in dieser Lösung mit Natrium behandelt. Fraktionierte  
aferte schliesslich den Alkohol  $C_{13}H_{27}.CH_2OH$ .

OWSKA<sup>1</sup> unternahm auf Veranlassung von GRAEBE die Reduktion  
ketons zwecks seiner Überführung in Dibenzylkarbinol.

irkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft die Reduktion  
ketons  $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix} > CO$  weniger glatt wie beim Benzophenon

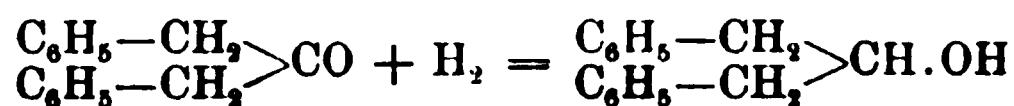
er dessen Homologen, und es bildet sich in grosser Menge ein  
ges Nebenprodukt, dem wohl die Formel  $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.O$ .  
nmt.<sup>2</sup> Noch auffallender aber ist der Unterschied zwischen dem  
und dem Benzophenon bei all den Reduktionsvorgängen, die  
der entsprechenden Karbinole führen. Das erstere wird nämlich,  
kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen, selbst von verdünnter

Kali- oder Natronlauge stark angegriffen. Mit alkoholischem  
kstaub gekocht oder mit metallischem Natrium in alkoholischer  
ndelt, liefert es statt des Karbinols ein dickes, braunes Öl, das  
emischung nicht erstarrt, und nicht weiter charakterisiert werden  
sei bemerkt, daß nach den Angaben von ZAGOUMENNY<sup>3</sup> gerade  
Bedingungen aus Benzophenon die besten Ausbeuten an Benzhydrol  
H erhalten werden und daß dieselben Mittel von anderen<sup>4</sup>

n der Ketone gebraucht wurden, in denen das Karbinol entweder  
nzolkernen oder wenigstens mit einem direkt verbunden ist.

entümliche aliphatische Charakter des Dibenzylketons offenbart  
adurch, daß die Reduktion dieses Körpers in Gegenwart von  
aupt nicht gelingt. BOGDANOWSKAS Versuche, es durch Schwefel-  
ink, durch Salzsäure und Zink, durch Essigsäure und Zinkstaub  
1, sind erfolglos geblieben. Das Dibenzylketon wurde stets un-  
ruckerhalten.

elt man aber das Dibenzylketon mit Reduktionsmitteln entsprechend  
Methoden, welche auch in der aliphatischen Reihe angewandt  
lie Ketone, wie z. B. Methlybutylketon<sup>5</sup> in die sekundären Alkohole  
ln, so läßt sich das Dibenzylkarbinol



st dazu Dibenzylketon in Äther, gießt diesen auf eine Lösung  
bikarbonat und giebt Natrium in kleinen Stückchen zu, indem man  
mit Wasser kühlt. Die Reaktion dauert 6—7 Tage und man muß

Überschuß von Natrium anwenden, nämlich mindestens die gleiche  
ge wie das Keton. Wichtig ist, daß genügend Bikarbonat vor-  
um das Auftreten von freiem Ätznatron zu vermeiden. Auf diese  
gt die Ausbeute etwa 80% der theoretischen, die sehr viel ge-  
wenn man reines Wasser an Stelle einer Bikarbonatlösung an-  
Dibenzylkarbinol erhält man nach beendeter Reduktion aus der

1271. — <sup>2</sup> GRÄBE, B. 7. 1627. — <sup>3</sup> Ann. 184. 175.  
Ch. 2. 35. 472 und B. 14. 1646. — <sup>5</sup> Ann. 219. 309.

ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes, es siedet bei  $327^{\circ}$ .

KERP<sup>1</sup> fand, daß die Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung des Isophorons nur sehr mangelhafte Ausbeuten ergab, da die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte das Herausarbeiten eines einheitlichen Produktes ungemein erschwerten. Als er jedoch den Alkohol durch wässrigen Äther ersetzte, verlief die Reduktion verhältnismäßig glatt, es führt zur Bildung des hydrierten Alkohols  $C_9H_{18}O$  und des entsprechenden Pinakons  $C_{18}H_{34}O_2$ . Dazu wurden 10 g Isophoron in etwa der zehnfachen Menge gewöhnlichem Äther gelöst, der dreifache Überschufs der berechneten Menge (20 g) an Natrium in dünnen Schnitzeln allmählich zugefügt und nach dem Verlauf der Reaktion Wasser tropfenweise zugegeben. Beim Abtragen des Natriums schied sich anfangs ein bald wieder in Lösung gehender gelber Niederschlag aus. Nach Aufzehrung des Natriums wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert, wobei der Alkohol und das Pinakon rein erhalten wurden.

Auch die Reduktion des Mesityloxyd<sup>2</sup> zu Methyloisobutylkarbinol gelingt er in wässrig ätherischer Lösung aus, wobei er ebenfalls auf 20 g Katalysator 60 g Natrium verbrauchte.

### Natriumamalgam.

Das Natriumamalgam verwendet man in wässrigen und alkoholischen Lösungen; auch in Gegenwart von Äther benutzt man es. Ebenso benutzt man es in Gegenwart von Säuren und in angesäuerten Flüssigkeiten zur Wirkung.

Von der richtigen Beschaffenheit des Amalgams hängt nach Übereinstimmung aller ausschlaggebenden Experimentatoren<sup>3</sup> das Gelingen empfindlicher Reaktionen durchaus ab; ein Punkt, dessen Nichtbeachtung also von vornherein den Erfolg ganzer Versuchsreihen in Frage stellt.

Man erhält es nach ASCHAN<sup>4</sup> von der richtigen Beschaffenheit durch Herstellung aus einem sorgfältig gereinigten Quecksilber in einem Gefäß, in dem seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist. Auch ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Öl befreit werden muß. Dem genannten Autor zufolge rufen die Beimengungen im Quecksilber wahrscheinlich galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen und somit unwirksam entbinden.

Nach TAFEL<sup>5</sup> macht man das Amalgam womöglich  $2\frac{1}{2}$ prozentig, was es sich dann pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen läßt, so daß sich über erbsengroße Stücke erhalten werden. Verfasser stellt sich aber zu Verminderung des Quecksilbergebrauchs meist 5prozentiges Amalgam her. Die Einwirkung des Natriums ist bekanntlich bei dieser Reaktion eine außerordentlich heftige, und die entweichenden giftigen Quecksilberdämpfe erfordern das Arbeiten unter einem guten Abzuge oder im Freien. Da 5prozentiges Amalgam nach dem Erkalten bereits außerordentlich fest ist, sowie es

<sup>1</sup> Ann. 290. 149. — <sup>2</sup> Ann. 290. 149. — <sup>3</sup> B. 25. 1255. — <sup>4</sup> B. 24. 1201.

<sup>5</sup> B. 22. 1870

leichten Reaktion, verteilt Verfasser das Quecksilber 10 kubik- in kleine Porzellanschalen, und kann man in jede Portion je ziemlich schnell eintragen. Das noch warme Amalgam läßt aus den Schälchen gut herausnehmen, weil es nach dem Eintragen des Natriums und gutem Rühren getrennte rundliche Kugeln bilden. In einer Stunde kann man etwa zehn Portionen nebeneinander

1) das Natriumamalgam so herzustellen empfohlen,<sup>1</sup> daß man Paraffin auf 130° erhitzt, einen Teil metallisches Natrium einträgt, 53 Teile Quecksilber zusetzt. Nach dem Erhitzen rührt man das Amalgam, bis es erstarrt. Auf diese Weise kann man beim langsamen Eintragen des Quecksilbers mit dem Natrium arbeiten können, ohne von Quecksilberdämpfen belästigt zu werden.

2) Verwendung des Natriumamalgams kommt in die zu reduzieren- bei Anwesenheit von Wasser Ätznatron. Seine Anhäufung im Reaktionsgemisch hindert aber oft die gute Wirkung der Methode.

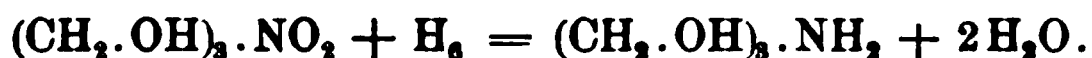
3) kann man, um dem entgegenzuwirken, das Alkali von Zeit zu Zeit mit Säurezusatz abstopfen, wobei man nur die Vorsicht brauchen muß, die Flüssigkeit nicht geradezu anzusäuern.

4) Es kann man in wässrigen Flüssigkeiten von vornherein so viel Aluminiumsulfat oder Aluminiumacetat auflösen, daß die Lösung während der Reduktionsdauer neutral bleibt, denn in diesem Falle wird das überschüssige Alkali sofort Thonerdehydrat ausfallen.

5) Es kann man durch die Lösung ununterbrochen Kohlensäure leiten, oder man kann von vornherein so viel Natriumbikarbonat zusetzen, daß freies Ätznatron auftreten kann.

#### a) Einwirkung in absolut neutraler Lösung.

Wie man zu arbeiten haben PILOTY und RUFF<sup>2</sup> bei der Reduktion des Nitroisobutylglycerins angewendet. Die Reduktion des Körpers mit Natriumamalgam liefert sogleich das Amin.



Man führte die Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler Lösung durch, um das gesuchte Hydroxylaminderivat zu erhalten.



Um zum tertiären Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin zu kommen, wurden 10 g Nitroisobutylglycerin und 45 g krystallisiertes Aluminiumsulfat in Wasser gelöst und allmählich unter tüchtigem, anhaltendem Umschütteln mit 2,5 prozentigem Natriumamalgam versetzt, bis 360 g des Amalgams verbraucht waren. Die Flüssigkeit, welche während der ganzen Reduktion kein freies Ätznatron enthalten darf, wegen des gebildeten Hydroxylaminderivates zum Schluß aber stark alkalisch reagiert,

<sup>1</sup> *ibid.* Pat. 689926 (1901). — <sup>2</sup> B. 30. 1658.

wurde vom Quecksilber abgegossen, von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd durch Filtration befreit, auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens im Vakuum eingedampft und dann mit dem dreifachen Volum Äther versetzt.

Von dem dadurch ausgeschiedenen Natriumsulfat wurde abfiltriert und darauf die Flüssigkeit im Vakuum völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand ward viermal mit je 60 ccm absolutem Alkohol in der Hitze ausgezogen, wobei neben etwas Aluminiumsulfat das gesuchte Reaktionsprodukt nebst einer geringen Menge des schwefelsauren Salzes desselben in Lösung geht. Die Auszüge trüben sich beim Erkalten durch Abscheidung des letzteren; sie werden deshalb sofort mit der zur Fällung der Schwefelsäure eben hinreichenden Menge Bariumhydroxyd versetzt. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd abfiltriert und im Vakuum eingedampft hinterläßt nun die Flüssigkeit einen farblosen Sirup, welcher im Vakuum über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen farblose Krystalle abscheidet. Diese wurden mit wenig kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und waren nach dem Trocknen über Schwefelsäure sofort rein. Die Ausbeute betrug bis zu 70% der Theorie.

(Man kann diese Reduktion auch mit Zinkamalgam und Aluminiumhydroxyd ausführen, doch hat die Ausbeute bei diesem Verfahren 40% der Theorie niemals überstiegen und überdies erforderte die Reduktion dann das Mehrfache der Zeit).

#### b) Einwirkung in wässriger, alkoholischer und ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung in wässrigen Lösungen, die keinen weiteren Zusatz erhalten, giebt man das Amalgam ebenfalls allmählich zu. Erfordert diese Behandlung mehrere Tage, so schäumen derartige Flüssigkeiten oft in sehr lästiger Weise. Dieses Schäumen tritt jedoch nicht ein, wenn man an Stelle von Wasser 10prozentigen Alkohol<sup>1</sup> als Lösungsmittel benutzt, was man wohl in sehr vielen Fällen ohne Nachteil zu thun vermag. Man kann natürlich auch bei Wasserbadtemperatur oder geradezu mit siedenden Flüssigkeiten arbeiten. Für ringförmige Atomkomplexe scheinen aber weit eher niedrige Temperaturen angebracht zu sein. Der Grund ist hier wohl, daß bei der höheren Temperatur sich leicht die uns vom Natrium und Amylalkohol bekannte ringsprengende Kraft gerade dieses Reduktionsmittels geltend macht.

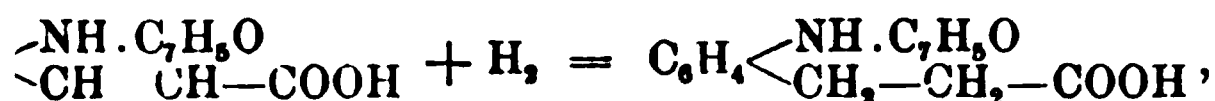
So lösten von BAEYER und TUTEIN<sup>2</sup> zur Darstellung der Tetrahydroxyterephthalsäure 2,0 g Oxyterephthalsäure in der entsprechenden Menge Natronlauge und verdünnten mit der 30—40fachen Menge Wasser. Diese stark fluoreszierende Lösung läßt man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt nach Zugabe von 40 g 3prozentigem Natriumamalgam so lange in halbgefrorenem Zustande, bis die Fluoreszenz verschwunden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen läßt. Die Reduktion ist in kurzer Zeit beendet. Dabei wird das Amalgam zertrümmert ohne daß man viel von einer Wasserstoffentwicklung bemerkt. Die vom Quecksilber getrennte und filtrierte Flüssigkeit wird mit gekühlter verdünnter

<sup>1</sup> Ar. 1893. 455. — <sup>2</sup> B. 22. 2180.



angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach seinem  
 lt man die neue Säure in Krystallen in einer Ausbeute von

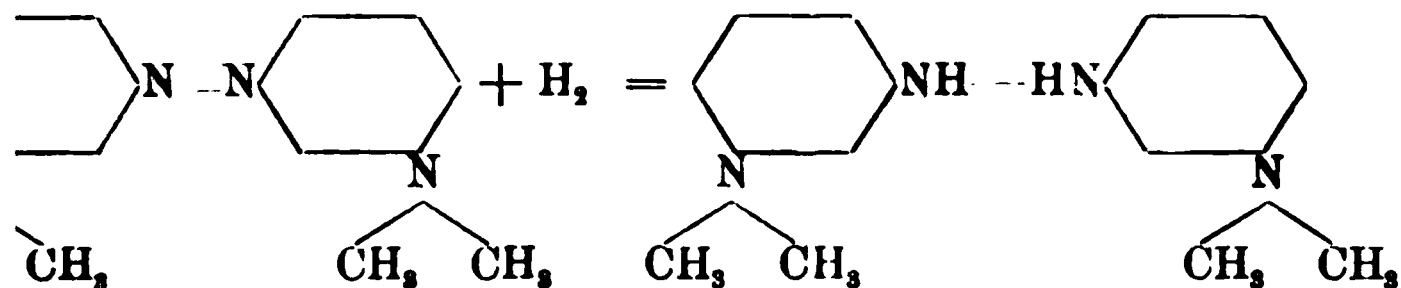
ierende Wirkung des Natriumamalgams wird man nicht außer  
 en, wenn es sich um Reduktion von Körpern handelt, die ring-  
 xe enthalten. In solchen Fällen wird man jeden Überschufs an  
 n vermeiden, also mit berechneten Mengen arbeiten müssen.  
 MEYER<sup>1</sup> an, dafs man, wenn man die in Wasser suspendierte  
 ntsäure mit der berechneten Menge 2 prozentigem Natrium-  
 idelt, durch fraktionierte Fällung leicht die  $\alpha$ -Benzoylamido-  
 iure erhält



als die unangegriffen gebliebene Ausgangssäure ausfällt. Bei  
 schufs an Natriumamalgam erhält man dagegen ein schmieriges,  
 ren (also Spaltungssäuren) riechendes Produkt, aus dem die ge-  
 nicht zu isolieren ist.

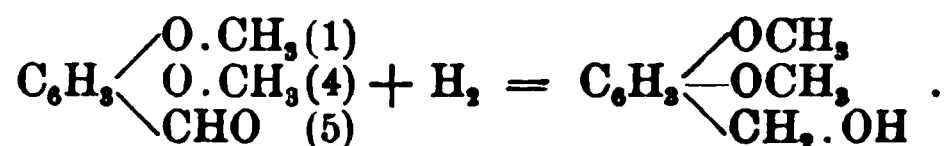
<sup>2</sup> verwandte das Amalgam in von Anfang an alkalischer Lösung.  
 g Nikotinsäure in 800 ccm 25 prozentiger Kalilauge, also einem  
 schufs von dieser, und kochte so lange unter allmählicher Zugabe  
 tigem Natriumamalgam, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte,  
 —4 Stunden der Fall war. Weit besser führt man jetzt der-  
 tionen also in siedendem Äthylalkohol durch Natrium aus.

cht minderer Wichtigkeit als in Gegenwart von Wasser ist die  
 von Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol. Sie ermöglicht  
 erführung von Azokörpern in Hydrazokörper. So fügten NÖLTING  
 SAUX<sup>3</sup> zu einer heißen Lösung von 15 g m-Azodimethylanilin  
 kohol nach und nach 150 g 3prozentiges Natriumamalgam, und  
 n Sieden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt  
 nd man einen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff durch-  
 ert man nun  $\frac{2}{3}$  des Alkohols ab, und fällt, wegen der Empfindlich-  
 razokörpers mit ausgekochtem Wasser. Man trennt vom Quecksilber,  
 ab, immer im Kohlensäurestrom, und wäscht zur Entfernung der  
 Natronlauge mit ausgekochtem Wasser. Der möglichst schnell  
 pier, dann im Vakuumexsiccator getrocknete Niederschlag von  
 methylanilin



ig Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

BAUMANN und FRÄNKEL<sup>1</sup> stellten sich nach dem TIEMANN-~~Reagenz~~ Verfahren (siehe Seite 136) Dimethylgentisinaldehyd dar, den sie zu Dimethylgentisinalkohol reduzierten.



Dazu wurden 20 g von ersterem in ca. 200 ccm Weingeist gelöst und mit Natriumamalgam unter Abkühlung und häufigem Schütteln behandelt. Nach beendeter Reduktion wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und Äther hinzugegeben, worauf ein Öl auf, dessen fraktionierte Destillation den Alkohol rein lieferte.

CLAUS<sup>2</sup> trug in reines Bittermandelöl, das in dem 5—6 fachen in nicht entwässerten Äthers aufgelöst war, einen Überschuss von teigigem Natriumamalgam ein. Es trat sofort energische Reduktion ein, durch die der Äther ins Sieden geriet, weshalb stark gekühlt wurde, da die Flüssigkeit um so weniger gefärbt ausfiel, je niedriger die Temperatur gehalten wurde. Um zum Ziele führende Erfolge zu erreichen, wird man also bei dieser Art des Arbeitens recht vorsichtig verfahren müssen.

#### c) Einwirkung in sauren Lösungen.

Als Säuren, mit denen man die zu reduzierenden Flüssigkeiten ansetzen kann, sind Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Kohlensäure in Betracht zu ziehen. Für Hydrierungszwecke übertrifft die Kohlensäure in ihrer Wirksamkeit die anderen bei weitem.

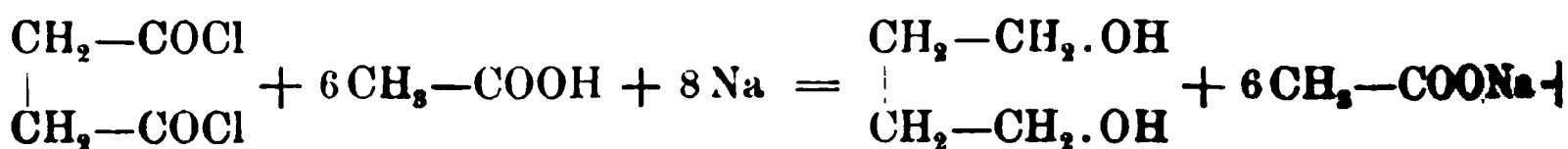
Auch beim Natriumamalgam wird, wie beim Natrium, durch die Stumpfung des entstandenen Natriumhydroxyds die Wirkung erhöht und beschleunigt.

Salzsaures Gas auf Natriumamalgam, das mit dem zu reduzierenden Körper überschichtet ist, wirken zu lassen, ist eine seit langem nicht angewandte Methode.

So bekam LIPPMANN<sup>3</sup> auf diesem Wege nach dem Überschichten des flüssigen Amalgams mit Benzoylchlorid Benzylalkohol.



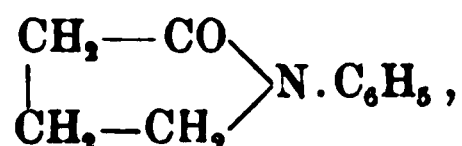
SAYTZEFF<sup>4</sup> benutzte später zur Reduktion des Succinylchlorids nicht salzsaures Gas, sondern Eisessig und 3 prozentiges Natriumamalgam, aber der Eisessig direkt auf Succinylchlorid wirkt, verdünnte er mit Äther, was den Übelstand beseitigte. Succinylchlorid, Essigsäure und Natriumamalgam wurde in den der folgenden Gleichung entsprechenden Mengen angewandt



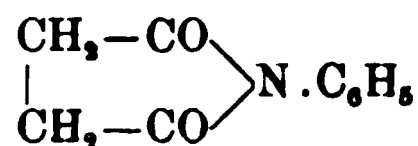
<sup>1</sup> Z. 20. 220. — <sup>2</sup> Ann. 137. 92. — <sup>3</sup> Z. Ch. 1865. 700. — <sup>4</sup> Ann. 187. 100.

100—150 g Succinylchlorid zur Verarbeitung kamen. Die  
 wurde mit dem zweifachen Volum Äther verdünnt, und in die  
 Mischung kurz vor dem Anfange der Reaktion das Succinyl-  
 ragen. Das Natriumamalgam befand sich in einem Kolben mit  
 h durchbohrten Stopfen. Ein Hahntrichter ermöglichte das Ein-  
 ler zu reduzierenden Mischung, durch die zweite Durchbohrung  
 pferstab als Rührer, die dritte Durchbohrung führte zu einem  
 en durch die Reaktionswärme abdestillierenden Äther. Vor Be-  
 ration wurde auch das Natriumamalgam mit Äther bedeckt, der  
 in Eis gekühlt, und das Gemisch langsam zufließen gelassen.  
 ununterbrochen gerührt, und schliesslich das ganze einen Tag  
 sen. Dann wurde nochmals gerührt, bis das Entweichen von  
 aufgehört hatte. Der mit Äther durchtränkte Inhalt des Kolbens  
 vom Quecksilber abgegossen, filtriert, und der Filtrerrückstand  
 öllig erschöpft. Der Äther ergab dann bei fraktionierter Destil-  
 ei ca. 200° siedenden Essigester des Butylenglykols.

thode ist später von ANSCHÜTZ und BEAVIS<sup>1</sup> zur Reduktion von  
 nanilchlorid  $C_{10}H_5Cl_4NO$  verwandt worden, und führte hier zum  
 tersäurelaktam



bei Reduktionsversuchen mit Eisessig und Zinkstaub stets nur



en. Sie arbeiteten ganz nach SAYTZEFFS Vorschrift, und liessen  
 ltes Gemisch von 40 g Dichlormaleinanilchlorid und 130 g Eis-  
 knem Äther zum mit Äther übergossenen, in einer Kältemischung  
 atriumamalgam fließen. Der Äther geriet dabei nicht ins Sieden.  
 —6 Tage unter öfterem Rühren stehen, damit das entstandene  
 at das Amalgam nicht am Reagieren hindert. Fraktionierte  
 ergab auch hier hernach das unter 11 mm Druck bei 180°  
 ktam, von dem nur 8,3 g erhalten wurden.

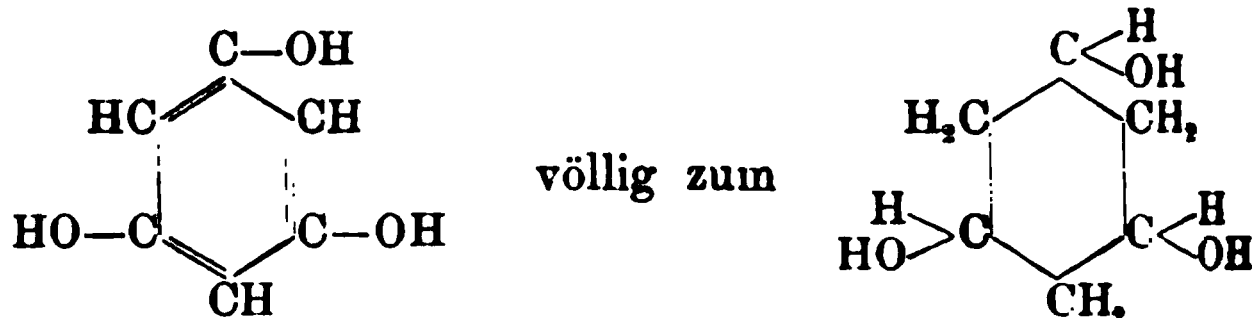
FISCHER<sup>2</sup> hat in seiner grossen Arbeit zur Synthese des Trauben-  
 ig Laktone der Zuckergruppe in folgender Art in durch Schwefel-  
 ch angesäuerter Lösung reduziert.

akton oder der laktonhaltige Sirup wird in einer Schüttelflasche  
 i Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach an-  
 zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt und  
 eine Menge 2 1/2 prozentigen Natriumamalgams eingetragen. Beim  
 nschütteln wird dieses rasch ohne Entwicklung von Wasserstoff

Man fährt mit dem Zusatze des Amalgams unter dauerndem  
 d zeitweisem Abkühlen fort, während durch häufigen Zusatz von

verdünnter Schwefelsäure die Reaktion der Flüssigkeit stets sauer wird, bis gegen Ende der Operation Wasserstoff entweicht. Die Menge Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch probiert, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0,2 ccm, mit Ferrum-Flüssigkeit titriert. Das Maximum der Reduktion der Kupferlösung be-  
den Punkt, an dem die Reduktion unterbrochen wird. Reine Laktone brauchen etwa ihre 10—15fache Menge an 2 1/2 prozentigem Amalgam.

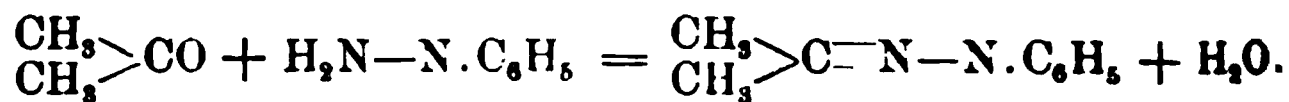
Nach dem gleichen Verfahren hydrierte WISLICENTs<sup>1</sup> das Phloroglucin



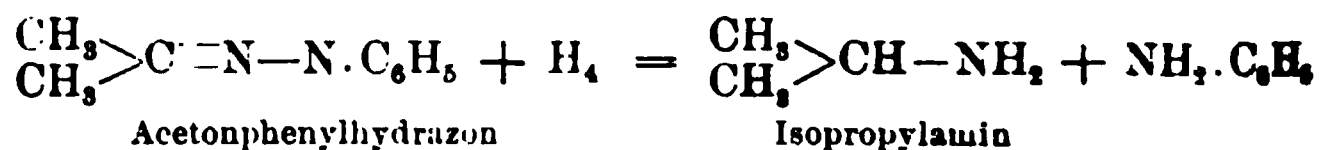
Cyklohexantriol oder Phloroglucit. Je 10 g Phloroglucin wurden in 1 Wasser gelöst und im Verlaufe von 2—3 Stunden mit 400 g 2 1/2 prozent Natriumamalgam unter stetem Schütteln und zeitweisem Kühlen ver-  
Währenddessen wurde die Reaktion der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure annähernd neutral gehalten. Die vom Quecksilber abgegangene neutralisierte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Phloroglucin und 1—1 1/2 g einer Substanz, die sich bei 280°, schmelzen, zersetzt, entfernt wurden. Die Lösung wurde dann unter vermindertem Druck eingeeengt, durch Versetzen mit reichlichen Mengen Alkohol und Filtrieren vom ausgeschiedenen Natriumsulfat befreit und mals der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach diesem Verfahren erhält man einen gelblich gefärbten Sirup, der nach einigem Stehen in Phloroglucit auskrystallisieren läßt.

Die Essigsäure und zwar in Gegenwart von Alkohol finden wir allgemein brauchbare Methode TAFELS<sup>2</sup> zur Darstellung von Aminhydrazonen zum Ansäuern der zu reduzierenden Flüssigkeit verwendet.

Phenylhydrazin tritt bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen zusammen zu Hydrazonen zusammen, z. B. zum Acetonphenylhydrazon.



Indem nun bei der nachherigen Reduktion das Molekül des Hydrazons an den beiden Stickstoffatomen reißt, bleibt ein Stickstoffatom am Rest des bezw. Aldehyds haften, welches gleichzeitig durch die Reduktion in Aminrest übergeht, so daß in unserem Falle schließlich nach der Gleichung



das Aceton in Isopropylamin übergeführt ist.

Die Hydrazone werden dazu in der 10—20fachen Menge Alkohol gelöst oder suspendiert, und dann unter tüchtigem Schütteln kleine Por-

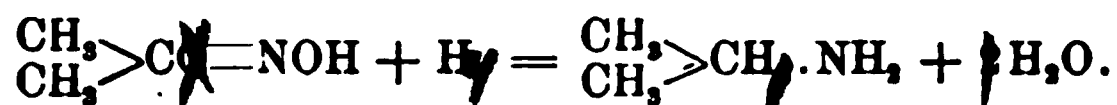
<sup>1</sup> B. 27. 357. — <sup>2</sup> B. 22. 1855.

gam und Eisessig eingetragen, so daß letzterer stets in ziemlichem Vorhanden ist. Da die Reaktion mit starker Wärmeentwicklung ist und eine Temperatursteigerung die Ausbeuten verringert, so ist für wirksame Kühlung gesorgt sein. Kommen größere Mengen von Amalgam zur Verwendung, so wird das allmähliche Eintragen verbunden mit fortwährendem Schütteln und Kühlen, überaus lästig.

deshalb besser einen Schüttelapparat. TAFEL hat stets genaueres Amalgam und zwar meist das Doppelte der berechneten Menge und die Zugabe der Agentien in der Weise geregelt, daß immer noch auf einmal eingegossen und dann 250 g Amalgam allmählich wurden. Die Temperatur konnte stetig beobachtet und leicht  $-3^{\circ}$  konstant gehalten werden. Wohl hauptsächlich dem letzteren ist die bei Anwendung eines Schüttelapparates bessere Ausbeute zu verdanken.

Vor der Operation betrug bei Anwendung von 3500 g Amalgam die Ausbeute 10 g. Gegen das Ende der Reaktion scheidet sich stets Eisessig ab. Das Produkt wird direkt mit Natronlauge übersättigt und bei hochsiedenden Basen wurde im Ölbad bis  $180^{\circ}$  erhitzt und der Wasserdampf durch die Masse geleitet, bis das Destillat nicht mehr reagiert.

Zur Trennung hochsiedender Basen vom nebenbei sich bildenden Anilin wird das Wasserdampfdestillat mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau versetzt und nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Äther extrahiert. Anilin ist bekanntlich ohne Einfluß auf Lackmuspapier. So kann das Anilin entfernt werden und gleichzeitig geht meist etwas Harz in Lösung über, so daß eine Lösung fast reinen Aminsalzes zurückbleibt. Diese Methode ist in gleicher Weise zur Gewinnung von Aminen aus Aldehyden anwendbar. So löste GOLDSCHMIDT<sup>1</sup> zur Gewinnung von Isopropylacetoxim



Das Isopropylacetoxim wurde in 30 ccm Alkohol und unterwarf sie der Einwirkung von 160 g Natriumamalgam und 14 g Eisessig. Der Zusatz des Amalgams und des Eisessigs erfolgte auch hier in der Weise, daß die Lösung während des Zusatzes von Eisessig stets sauer erhalten wurde. Die Reaktion wurde bei  $40^{\circ}$  erwies sich als die vorteilhafteste. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgetrennt und mit Natronlauge versetzt, worauf solange destilliert wurde, bis noch basisch riechende Dämpfe übergingen. Die Dämpfe wurden in ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäß geleitet. Die salzsaure Lösung hinterließ beim Eindampfen eine weißliche, zerfließliche Krystallmasse, die Isopropylamin war.

Reduktionsmethode ermöglicht somit ganz allgemein den Ersatz der Carbonylgruppe CO und der Aldehydgruppe COH durch den Rest  $\text{CH}_2\text{—NH}_2$ . Für die Darstellung des Phenylpropylamins verfahren MICHAELIS und BARTHELEMY<sup>2</sup> etwas abweichend. Da die Ausbeute sehr gut war, geben wir auch hier die Methode wieder.

<sup>1</sup> 728. — <sup>2</sup> B. 26. 2160.

Das Cinnamylidenphenylhydrazon wird leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und scheidet sich sofort unter Erwärmung als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver aus. Zur Gewinnung des Phenylpropylamins vermischt man besten 60 g des rohen Hydrazons  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$  in 500 ccm Alkohol und 150 ccm Eisessig aufgeschlemmt und bei 40–48 g Natrium in Form von zweiprozentigem Amalgam unter beständigem Rühren mit Hilfe einer kleinen Turbine langsam eingetragen. Nach beendeter Reduktion destilliert man den Alkohol ab, scheidet durch Natronlauge eine Gemenge von Phenylpropylamin und Anilin



ab und setzt zu diesem verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Das freie Anilin wird dann durch Ausschütteln mit Äther entfernt und das Phenylpropylamin aus dem schwefelsauren Salz durch Alkali ausgeschieden. 100 g Zimmtaldehyd liefern 47 g der reinen Base.

Hier wird somit außer der Sprengung des Moleküls zwischen den Kohlenstoffatomen auch noch die aus der Zimmtsäure stammende Doppelbindung durch Wasserstoffanlagerung gesättigt.

Wir kommen nunmehr zu der Methode, bei der die Leistungsfähigkeit des Natriumamalgams als Hydrierungsmittel am glänzendsten zur Geltung kommt. Sie ist aber nur für in Gegenwart von Alkalibikarbonat lösliche Substanzen anwendbar, und besteht im Durchleiten von Kohlensäure durch die Lösung während der Wirkungsdauer des Natriumamalgams.

ASHAN,<sup>1</sup> von dem das Verfahren herrührt, sagt zu seiner Begründung, daß, wenn man z. B. das Natriumsalz der Benzoesäure mit Natriumamalgam in wässriger Lösung kocht, findet allerdings Hydrierung statt, allein die Reaktion verläuft um so träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansammelt. Zeitweiliges Abstumpfen desselben mit Mineralsäuren hilft wenig, das Amalgam wird dann wohl rascher verzehrt, aber der Wasserstoff wird nicht fixiert. Gegenüber geht die Hydrierung schnell und vollständig vor sich, wenn man die entstehende Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet.

Ja, es ist nach späteren Autoren gut, der Flüssigkeit von vornherein etwas Natriumbikarbonat zuzusetzen. Denn wenn es zur Bildung freier Alkalien kommt, pflegen sich neben den Reduktionsprodukten leicht störende sirupöse Kondensationsprodukte zu bilden.

Da bei der Schwerlöslichkeit des Natriumbikarbonats leicht Verstopfungen des die Kohlensäure zuleitenden Rohres eintreten kann, ist es gut, an den einen Trichter zu befestigen, dessen weite in die Lösung tauchende Öffnung diesem Übelstande vorbeugt.

Zur Hydrierung der Benzoesäure löste er 250 g Benzoesäure in 250 ccm 10 prozentiger Sodalösung, brachte die Lösung in einen starkwandigen mit Luftkühler versehenen Kolben, der in ein zu vollem Kochen gebrachtes Wasserbad eingesenkt war. Das Natriumamalgam in einer Menge von 2500 g wurde in Portionen von 300–400 g zugesetzt. Durch ein weites Glasrohr

<sup>1</sup> B. 24. 1865.

fortwährend ein schwacher Strom von Kohlendioxyd in die et. Es wird fast aller Wasserstoff fixiert. Von Zeit zu Zeit ist zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen zuzusetzen, wenn kohleensaures Natrium auskrystallisieren sollte. In 6 Stunden ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt, eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern eine Säure auszuscheiden, auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt. Hierbei noch Krystalle absetzen, so muß die Operation fortgesetzt werden.

Die Säure ist nicht das einzige Produkt der Hydrierung. Schon beim ersten Eintragen des Amalgams bemerkt man den Geruch nach Hyd in den entweichenden Dämpfen, und nach beendigter Einwirkung sieht man einzelne Öltröpfchen auf der alkalischen Flüssigkeit, welche aus Benzylalkohol und einer in glänzenden Blättern bestehenden Substanz bestehen. Während nun diese neutralen Körper abgetrennt werden, wenn man in saurer Lösung nach HERRMANN die Menge der Hydrobenzoesäure auf einige Prozente hinunterbringt, so ist diese hier das Hauptprodukt. ASHAN hat aus 50 g Benzoesäure verschiedenen Darstellungen 32—35 g von der öligen Säure, allerdings ein Nebenprodukt, erhalten, was einer Ausbeute von 60—70% entspricht.

Die Tetrahydrosäure, welche sich unter diesen Umständen bildet, zu der die heiße Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Wasser vermischt und mit Äther gut ausgeschüttelt, wodurch die neutralen Körper abgetrennt werden. Nachher wird sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz zweimal ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers bleibt die Tetrahydrosäure als schwach gelbliches Öl zurück, welches nicht erstarrt, schwerer als Wasser ist, und einen baldrianartigen Geruch besitzt. Ihr soll immer noch etwas Benzoessäure beigemengt sein, die ihr nach längerem Stehen eine butterartige Konsistenz verleiht. Man löst sie deshalb nochmals in Sodalösung,<sup>1</sup> und hydriert sie in der angegebenen Weise, bis eine Probe eine auch nach mehreren Stunden flüssig bleibende Säure abscheidet.

Man sei bemerkt, daß man auf drei Arten von ihr aus zur Hexahydrosäure kommt. Die erste Methode ist die, daß man sie Brom addieren läßt, was sie unter Aufhebung der letzten in ihrer Doppelbindung leicht thut, und dann in der Pentahydrobromsäure das Bromatom durch Wasserstoff ersetzt. Man erreicht dieses in der Säure in Sodalösung und Schütteln mit Natriumamalgam.

Die zweite Methode zufolge läßt man sie nach ASHAN<sup>2</sup> in Chloroform lösen, Brom addieren, und ersetzt diese hernach mittels Natrium- und Wasserstoff.

Man addiert sie auch die zwei Wasserstoffatome, wenn man sie sechs Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und Phosphor auf



200° erhitzt. Die letzte Methode verlangt also das Arbeiten im Schlusrohr.)

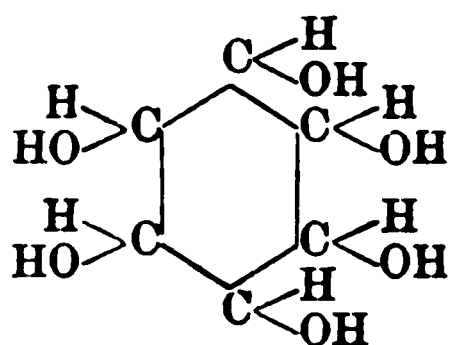
Es ist zweifelhaft, ob das Arbeiten bei der Siedetemperatur des Wasserbades immer angebracht sein wird. So teilt v. BAeyer<sup>1</sup> mit, daß die Reduktion der Isophtalsäure genau nach dieser Methode zu öligen Produkten führt, welche ihre Entstehung offenbar einer Reduktion der Carboxyle verdanken. Dagegen erhält man, wenn man bei einer Temperatur von 40 bis 50° arbeitet, krystallisierte Produkte.

Zur Darstellung der Dihydronaphtoesäure löste BESENFELDER<sup>2</sup> 10 g Naphtoesäure in Kaliumkarbonat und Wasser, gab 150 g 3prozentiges Natriumamalgam zu und kühlte während des Kohlensäuredurchleitens in einer Eismischung derart, daß die Salzlösung nicht zum vollen Gefrieren kam.

Einem Patent<sup>3</sup> zufolge werden zur Reduktion des Resorcins  $C_6H_4(OH)_2$  zum Dihydroresorcin  $C_6H_4(H_2C(OH)_2)$  100 g Resorcin in einem Liter Wasser gelöst und in die siedende Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure nach und nach 5 kg 2prozentiges Natriumamalgam eingegeben. Die farblose klare Lösung wird sodann zur Entfernung von unverändertem Resorcin mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und wiederum mit Äther geschüttelt, welcher nun das Dihydroresorcin aufnimmt. Nach seinem Abdestillieren hinterbleibt es als ein allmählich krystallisierender Sirup.

Diese Methode wirkt also auf ringförmige Atomkomplexe stark hydrierend, ohne Hydroxyle zu reduzieren, ja sie veranlaßt geradezu die gleichzeitige Überführung von Ketongruppen in sekundäre Alkoholgruppen, wie aus folgendem Reduktionsergebnis ersehen.

Inosit ist nach MAQUENNE ein Zucker  $C_6H_{12}O_6$  mit geschlossener Kette, sonach das Hexamethylenderivat.

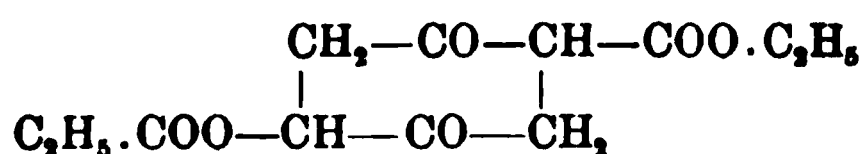


FISCHER<sup>4</sup> hat aber darauf hingewiesen, daß man gegenwärtig als Zucker nur noch Aldehyd- und Ketonalkohole bezeichnen kann. Infolgedessen sind gegenwärtig Inosit und ebenso Quercit, sowie auch der synthetische Chinit, in dessen Gewinnung wir jetzt kommen, nicht als Zucker, sondern als hydratisierte Phenole anzusehen.

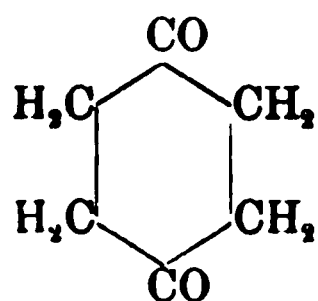
Den Aufbau des Chinits von der Bernsteinsäure aus hat v. BAeyer<sup>5</sup> folgender Art bewirkt. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Bernsteinsäureäthylester erhält man den Succinylobernsteinsäureester (Dieser ist sozusagen der Acetessigester der zweibasischen Bernsteinsäure.)

<sup>1</sup> Ann. 276. 258. — <sup>2</sup> Ann. 266. 188. — <sup>3</sup> D. R.-P. 77317.

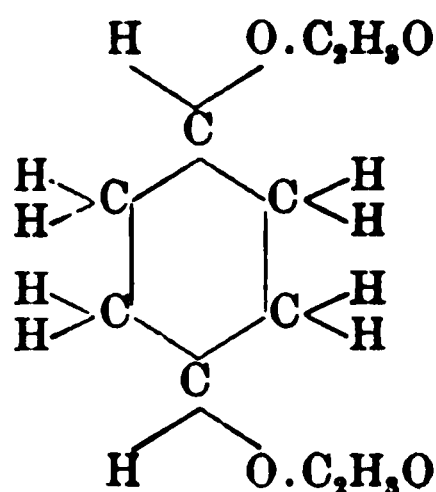
<sup>4</sup> B. 27. 3206. — <sup>5</sup> B. 25. 1038.



Verbindung zu erhaltende freie Succinylobernsteinsäure verliert die Elemente der Kohlensäure, was zum Diketoexamethylen



Zeit war vergeblich versucht worden, durch Reduktion dieses hylens mittels Natriumamalgam zu seinem Glykol zu kommen. Nur gummiartige Substanzen erhalten, welche offenbar einer laufenden Kondensation ihren Ursprung verdanken. Trotzdem das Diketoexamethylen zu diesem Glykol, dem einfachsten eine von MAQUENNE, reduzieren. Dieses Glykol bekam den , erinnernd an das Chinon. Und zwar lässt es sich zu ihm rfolges der älteren Versuche mittels Natriumamalgam reduzieren, Flüssigkeit nie alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wird nherein Natriumbikarbonat hinzugefügt, und während des Ein- aatriumamalgams, das anfangs in kleinen Portionen hinzugesetzt ker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Bei An- 5 g Keton und 260 g 3 prozentigem Natriumamalgam ist die ca. 7 Stunden beendet. Aus dem so erhaltenen Glykol, welches nach in den zwei möglichen geometrischen Formen auftritt, werer lösliche Teil leicht durch Umwandlung in das prächtig le Diacetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$



g des letzteren mit Barytwasser im reinen Zustande erhalten

d) In Gegenwart von Äther.

löste, um vom Naphtalinsulfochlorid zur Naphtalinsulfinsäure



Chlorids in absolutem Äther unter Rückflusskühlung, und trug

Natriumamalgam in kleinen Portionen bis zum Überschufs ein. Das Filtrat wurde so lange unterhalten, bis die Lösung beim Verdunsten keinen Rückstand hinterließ, was nach 10—12 Stunden der Fall ist. Hierauf destilliert man den Äther ab, löst den Rückstand in Wasser, worauf Salzsäure die Naphtalinsulfinsäure aus ihrem Natriumsalz abscheidet. Siehe aber auch die Reduktionsmethode mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung.

Natriumbisulfit siehe Schweflige Säure.

### Natriumhydrosulfit.

Die beste Herstellung des Natriumhydrosulfits in gelöstem und festem Zustande ist bisher nicht in die Lehrbücher übergegangen, sie sei daher hier wiedergegeben.

Die Darstellung von Hydrosulfit gründet sich bekanntlich auf der Einwirkung von Zink, Zinkstaub oder einem anderen Reduktionsmittel auf eine Bisulfitlösung. Dazu werden die genannten Substanzen miteinander gemischt und umgerührt. Eine Einwirkung findet wahrscheinlich folgender Art auf Natriumbisulfit statt:



Aber ausser dem Natriumhydrosulfit und dem Natriumzinksulfit bildet sich auch stets Zinkoxyd, wahrscheinlich nach der Gleichung



Jedenfalls kann theoretisch nicht viel mehr als ein Drittel der vorhandenen schwefligen Säure in Hydrosulfit umgewandelt werden. BERNTHSEN hat versucht, die Ausbeute an ihm durch allmähliche Zugabe von Salzsäure oder Essigsäure zu erhöhen. GROSSMANN<sup>1</sup> hat aber in dem ihm patentierten Verfahren gezeigt, daß, wenn man speziell Schwefelsäure anwendet, die Ausbeute um 40% erhöht wird, indem die zugesetzte Schwefelsäure das nach obigen zweiten Gleichung entstehende neutrale Sulfit wieder in saures Sulfit verwandelt, somit von neuem der Überführung ins Hydrosulfit zugänglich macht.

Die Konzentration der Sulfitlösung wird am besten so gehalten, daß sie 10—20% schweflige Säure enthält. Das Gefäß, in dem die Reaktion geführt wird, ist mit einem Rührwerk versehen, und zum Zufluß der Schwefelsäure ein Rohr angebracht, das nahe bis an den Boden geht, so daß sich entwickelnde schweflige Säure von der darüber stehenden Schicht abgezogen wird. Die Schwefelsäure ist am besten ungefähr 10 prozentig. Schwefel und Zinkstaub setzt man portionsweise zu, und hört damit auf, wenn die Titration keine Zunahme mehr an Hydrosulfit in der Lösung ergibt.

Auch dieses Verfahren gestattet nicht die Darstellung des Natriumhydrosulfits in fester Form, welche schon SCHÜTZENBERGER<sup>2</sup> durch Alkoholversuche versucht hat. Die vielversuchte Lösung der Aufgabe gelang erst im Jahre 1899<sup>3</sup> auf dem Wege, daß man die auf 50—60° erwärmte Lösung von Natrium- oder Ammoniumhydrosulfit mit Kochsalz sättigte. Man stellt z. B.

<sup>1</sup> D. R.-P. 84507 (1894). — <sup>2</sup> Ann. 208. 164. — <sup>3</sup> D. R.-P. 112483.

Natriumhydrosulfitlösung in der Weise dar, daß man 28,4 kg von 40° B. mit 34 kg einer konzentrierten wässerigen schwefeligen Säure mit etwa 10% SO<sub>2</sub>-Gehalt vermischt, alsdann unter Kühlung allmählich hinzufügt und durch Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur zwischen 30 und 40° bleibt. Nachdem aller Zinkstaub eingebracht ist, läßt man noch einige Zeit und läßt dann 1—2 Stunden stehen. Man versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch, die aus 4,2 kg gebleichtem Kalk und 20 Litern Wasser bereitet ist, und rührt gut um. Man läßt noch mindestens 6 Stunden stehen und filtriert sodann. Die so erhaltene Lösung wird in einem geschlossenen Gefäße erwärmt und dann mit 24 kg Kochsalz versetzt. Durch Rühren bewirkt man die vollständige Lösung, worauf alsbald die Abscheidung von Natriumhydrosulfit beginnt, das unter möglichstem Luftausschluß abfiltriert wird.

Wie später hat GROSSMANN<sup>1</sup> ein Verfahren zur Herstellung von Natriumhydrosulfit und von Doppelsalzen desselben angegeben, woran sich schließen, die eine möglichst vollkommene Überführung der Schwefelsäure in Hydrosulfit ermöglichen.

Die gewöhnliche Gewinnungsweise von Hydrosulfiten in fester Form brachte die Beobachtung,<sup>2</sup> daß man lösliche Hydrosulfit-salze aller Art, wie Natrium-, Magnesium-, Chrom-, welche man durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit erhält, ebenfalls auszusalzen vermag, wobei sich die Doppelsalze in der allgemeinen Formel  $Me'NaS_2O_4$  bilden, die im Wasser unlöslich und luftbeständig sind.

Wie bekannt ist die stark reduzierende Kraft des Hydrosulfits auf die technische Verwertung zur Herstellung einer Indigküpe gesonnen ist seine Benutzung als Reduktionsmittel noch eine recht neue. Das kann sich aber von jetzt ab leicht ändern, nachdem die Doppelsalze in fester Form zu Gebote stehen, so daß man bequem mit großen Mengen dieses starken Mittels arbeiten kann.

Wie erhält man einen Farbstoff durch Reduktion von Dinitroresorcin mit Natriumhydrosulfit, indem er 3 Teile Dinitroresorcin in Teigform mit Wassergehalt von 25% in ein mit Rührwerk versehenes Gefäß gibt und nach und nach 1 Teil einer Lösung von hydroschwefligem Natrium zusetzt, die durch Reduktion von Natriumbisulfit durch Zink erhalten wird. (Er behandelt hierzu 75 Liter Natriumhydrosulfit von 25° B. während 2 1/2—3 Stunden mit 10 kg Zink). Die Lösung wird beständig gerührt, wobei die Wärme bis auf 57° steigt, welche er bis zur Beendigung der Reaktion beibehält, was etwa 1 Stunde dauert. Die resultierende, den neuen Farbstoff enthaltende Lösung hat eine braune Farbe.

### Natriummethylat.

Mitteilungen von NÖLTING und FOURNAUX<sup>3</sup> folgt, daß bei der Reduktion von Nitromethylanilins mit Eisen und Salzsäure Dimethyl-m-phenylen-

113949. — <sup>1</sup> D. R.-P. 119676. — <sup>2</sup> D. R.-P. 125808 (1901).

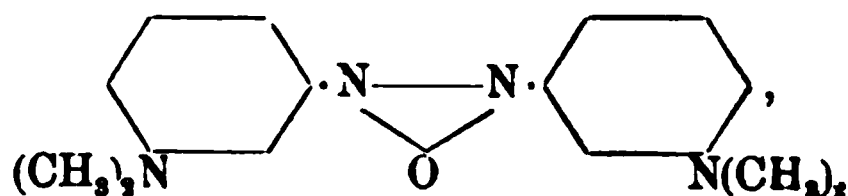
54615. — <sup>3</sup> B. 30. 2932.

diamin entsteht, was auch schon GROLL<sup>1</sup> festgestellt hatte. Schwächere Reduktionsmittel liefern dagegen folgende Produkte: Alkoholische Kalilauge eine Menge von m-Azoxy- und m-Azo-Dimethylanilin, Zink in alkalisch-alkoholischer Lösung dasselbe Gemenge, oder m-Hydrazodimethylanilin, Natriummethylat ebenso. Natriummethylat, das in verdünnter Lösung nicht reagiert, liefert in konzentrierter Lösung glatt m-Azoxydimethylanilin. (Beim Behandeln eines m-Azokörpers mit Zinnsalz, oder des Hydrazokörpers mit Säure erhält man ein Tetramethyldiamidobenzidin neben Dimethyl-m-phenylendiamin und einer dritten, nicht genauer charakterisierten Base.)

Beim Behandeln von m-Nitrodimethylanilin mit schwachen Reduktionsmitteln bildet sich wohl fast stets das Azoxyderivat, jedoch gleichzeitig mit dem Azokörper, von dem es wegen der grossen Ähnlichkeit beider sehr schwer zu trennen ist. Deshalb suchten sie nach einer Methode, nach welcher der Azoxykörper allein erhalten wird. Als solche erwies sich nach zahlreichen Versuchen also die Reduktion mit Natriummethylat in höchst konzentrierter Lösung, wobei der Azoxykörper in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird.

20 g m-Nitrodimethylanilin werden dazu mit einer Lösung von Natrium in 50 g Methylalkohol zunächst auf 100°, dann, zur Verjagung des Alkohols, auf 125° erhitzt, bis ein homogener Brei entstanden ist. Man erhitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei man durch Rühren und eventuelles Nachgiessen von Alkohol die Masse vor vollständigem Eintrocknen bewahren muß. Zu diesem Zwecke wurde ein geradwandiger Porzellanboden mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein T-Rohr geführt war. Durch dessen seitliche Öffnung entweichen die Dämpfe, während das obere Ende wiederum durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein unten gebogenes, oben mit Handhabe versehener Glasstab geführt wird.

Nach Beendigung dieser Operation wird mit Wasser versetzt, das man abfiltriert, gewaschen, und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisiert. In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig.



abfiltriert, gewaschen, und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisiert. In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig.

Natriumsulfid siehe Schwefelwasserstoff.

### Oxalsäure.

Wir führen hier die Oxalsäure als Reduktionsmittel an, obgleich sie bisher für organische Zwecke keine Verwendung gefunden hat. Der veranlassende Grund liegt in den ganz neuerdings von VEZES<sup>2</sup> veröffentlichten

<sup>1</sup> B. 29. 198.

<sup>2</sup> Ch. Z. 1899. 1. 18.

betreffend die Darstellung von Kaliumplatinchlorür aus dem Kalium-

Erst im Jahre 1898 ist es ihm gelungen, diese Überführung, dahin so viel mit recht geringem Erfolge gearbeitet worden ist, des Oxalats zu einer quantitativen zu machen. Gab er nämlich Kaliumplatinchloridlösung zwei Molekül neutrales oxalsaures Kalium  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , so bildete sich ein Platinsalz von der Formel  $\text{PtCl}_2\text{O}_4$ , + welchem das Platin also als Chlorür vorhanden ist. Daraufhin die Lösung nur mit einem Molekül oxalsaurem Kalium, und erhielt sondern durch längeres Kochen nach der Gleichung



Chlorkalium in quantitativer Ausbeute. Hieraus geht hervor, daß re Kalium schrittweise wirkt. Dieses mag es vielleicht für die bezw. die Dehalogenierung mancher organischer Verbindungen, die bestimmten Punkte anhalten soll, zu einem recht brauchbaren dienen.

ist wohl die verhältnismäßige Beständigkeit der Oxalsäure in re Schwefelsäure in Betracht zu ziehen, in der sie doch erst in Temperatur in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, und so vielleicht auch als Reduktionsmittel bei solchen Körpern sich erweisen, deren Reduktion in ihrer Lösung in konzentrierter re bei höherer Temperatur vorgenommen werden soll, wobei Borchutzmittel für Hydroxylgruppen dienen mag.

### Palladiumwasserstoff.

ersten Reduktionsversuche in Gegenwart von Palladiumwasserstoff RAHAM<sup>1</sup> beschrieben, welcher auf diese Weise Ferrisalze in Ferro-wässrige Lösungen von Chlor bezw. Jod in Lösungen von Chlorwasserstoffsäure umgewandelt hat. Weiterhin hat SAYTZEW<sup>2</sup> versucht, organische Verbindungen durch Wasserstoff in Gegenwart von zu reduzieren und so Benzoylchlorid in Benzaldehyd, Nitrobenzol übergeführt. Jedoch waren die erzielten Ausbeuten äußerst minimal, Grund hierfür darin zu finden, daß bei diesen Versuchen das auf 150—220° erwärmt wurde, d. h. auf eine Temperatur, bei Einwirkung von Wasserstoff auf Palladium nicht mehr statt-

vorigen Auflage äußerte sich im Jahre 1893 Verfasser deshalb „SAYTZEFFS Arbeiten beweisen die stark reduzierende Kraft des stoff beladenen Palladiums. Er führte mittels desselben z. B. in Anilin über. Die Methode läßt an Bequemlichkeit alles zu brig.“ Weitere Angaben zu machen, schien damals unnötig; da-etzt die passend abgeänderte Methode das beste Verfahren zur ierung gewisser Alkohole.

re Reduktion von Jodiden und Bromiden ringförmiger vollständig

hydrierter Alkohole zu den ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffen. **ZELINSKY**<sup>1</sup> alle bekannten Reduktionsmethoden in Anwendung gebracht, ohne bei irgend einer derselben zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Die Anwendung von Palladium erst ermöglichte ihm die Lösung der Aufgabe.

Er führt die Reduktion in folgender Weise aus: Feinkörniges Zink oder Zinkspäne werden zunächst mit Alkohol gewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Sobald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung begonnen hat, wird die Schwefelsäure dekantiert, das Zink mit Wasser ausgewaschen und alsdann zu dem unter Wasser befindlichen Zink eine etwas Salzsäure angesäuerte 1—2 prozentige Palladiumchlorürlösung zugefügt. Das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen Schicht Palladiummohr, welche fest an demselben haftet. Das so erhaltene Zink mit dünnem Palladiumüberzug, also das Zink-Palladium, wird von der Flüssigkeit befreit, und mit Alkohol gewaschen und getrocknet, sofern die Reaktionsbedingungen solche verlangen.

An einem Rückflusskühler wird sodann ein mit Tropftrichter versehener Kolben befestigt, der zu  $\frac{1}{3}$  mit Zink-Palladium gefüllt ist. Hierauf bringt man soviel absoluten Methyl- oder Äthylalkohol hinzu, daß ein Teil des Zink-Palladiums aus der Flüssigkeit hervorragt. Durch den Trichter wird nunmehr tropfenweise bei 0° gesättigte Salzsäure zugefügt. Hierbei wird zunächst der entstehende Wasserstoff vom Palladium lebhaft absorbiert, bald darauf beginnt jedoch die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Dieses ist nun der Zeitpunkt, wo das zu reduzierende Jodid oder Bromid in kleiner Menge eingetragen werden muß; sobald die Reaktion nachläßt, wird eine weitere Portion Salzsäure und hierauf eine kleine Menge des Jodids bzw. Bromids zugefügt, indem man nur dafür Sorge trägt, daß die Reaktion nicht lebhaft verläuft. Da der entstehende Kohlenwasserstoff von dem Wasserstoffstrom fortgerissen werden kann, ist es ratsam, das andere Ende des Rückflusskühlers mit einer abgekühlten Alkohol enthaltenden Waschflasche zu verbinden.

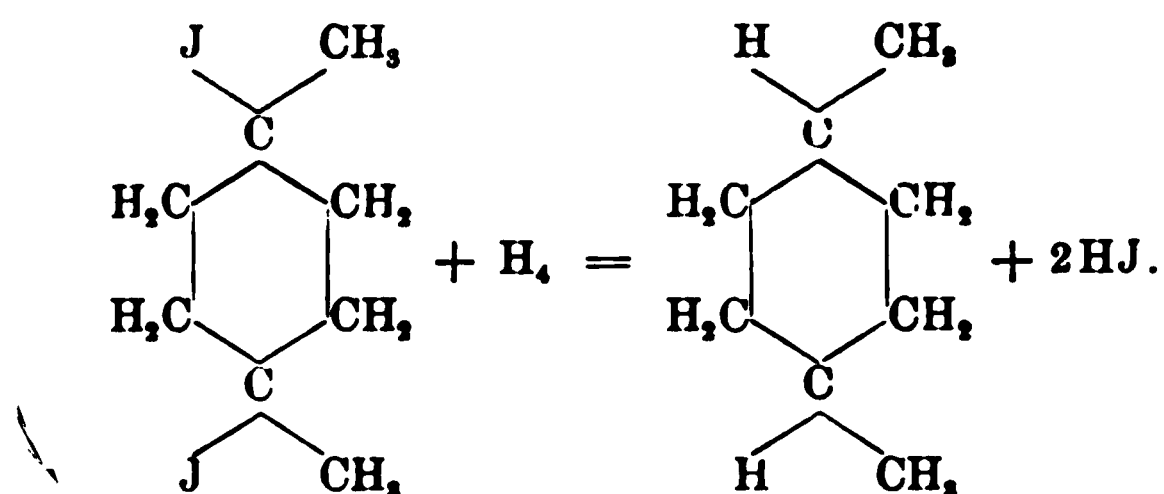
Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur glatt, ein Erwärmen auf 100° schadet jedoch nicht, wenn nicht hierbei durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure, je nach der Natur des angewandten Jodids oder Bromids, die Entstehung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu befürchten ist. Nach zwei bis drei Stunden ist sie beendet. Der gebildete Kohlenwasserstoff scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und wird abgehoben, während die wässerig-alkoholische Lösung mit Wasserdampf aus demselben Reaktionskolben destilliert wird, um die gelösten Anteile des Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Die Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoff beträgt 70—75% der theoretisch berechneten Menge.

In dem Kolben hinterbleibt Zink-Palladium, welches zur Entfernung des gebildeten Zinkoxyds mit verdünnter Salzsäure und mit Alkohol gewaschen wird und alsdann wieder zur Reduktion geeignet erscheint.

Er hat auf diesem Wege z. B. das Dijodid des Dimethylchinits (siehe Seite 999) in den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Hexahydroparaxylo übergeführt.

<sup>1</sup> B. 31. 3203.





de in einem Kolben am Rückflusskühler trockenes Zinkpalladium ngen Menge Methylalkohol übergossen, alsdann etwas konzen- re zugefügt und hierauf durch den Scheidetrichter in wechsele- n in kleinen Mengen 40 g Dijodid und konzentrierte Salzsäure. Die Reduktion ging sehr rasch von statten, auf der Oberfläche t schied sich der Kohlenwasserstoff ab, und zum Schluß wurde ndiges Kochen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende ge- demselben Kolben wurde der gebildete Kohlenwasserstoff mit n übergetrieben und hierbei 8 g des rohen Kohlenwasserstoffs : fast ohne Rückstand zwischen 118—123° überdestillierte. Die Fraktion zeigte noch einen angenehm aromatischen Geruch, der ingen Menge ungesättigten Kohlenwasserstoffs herrühren mochte, andlung mit konzentrierter Schwefelsäure verschwand er völlig. Iroxytol wurde schliesslich mit verdünnter Soda- und einprozen- permanganatlösung behandelt, getrocknet und über Natrium vorauf es sich als rein erwies.

### Phenylhydrazin.

uzierende Wirkung des Phenylhydrazins ist zuerst von BAEYER den. HALLER<sup>1</sup> gelangte mit seiner Hilfe vom Pseudokumidin kumol. ZINCKE<sup>2</sup> führte mit ihm Chinon in Hydrochinon über. RIS<sup>3</sup> bemerkten gelegentlich ihrer Versuche, das damals noch gewinnbare o-Nitroanilin<sup>4</sup> auf bequiemem Wege aus o-Nitrophenol u machen, daß sowohl die Ortho- wie die Paraverbindung heftig ydrazin reagieren. BARR<sup>5</sup> fand dann im Verfolg dieser Be- als er Nitrophenol mit 2 Mol. mit Xylol verdünntem Phenyl- em Doppelten der Theorie) erwärmte, daß unter heftiger Gas- g eine Umsetzung eintrat, infolge welcher beim Erkalten Krystalle ie sich als Amidophenol erwiesen: es war also die Nitro- in die e übergegangen.

L<sup>6</sup> fand die gewöhnlichen Reduktionsmittel dem Farbstoff , gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitzte er ihn henylhydrazin, welches mit Xylol verdünnt war, so trat bei 120° ng eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und alsbald schied farblosen Blättchen krystallisierender Körper ab. Bei der Reaktion

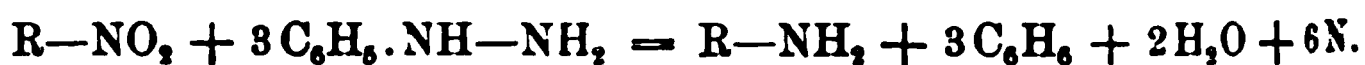
<sup>1</sup> 92. — <sup>2</sup> B. 18. 787. — <sup>3</sup> B. 19. 1754.

<sup>4</sup> 985 und D. R.-P. 66060. — <sup>5</sup> B. 20. 1498. — <sup>6</sup> B. 23. 186.

spaltete sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Mol. Benzol, 2 Stickstoffatome und 2 Wasserstoffatome, welche letztere sich dem Farbstoffe zuaddierten und ihn in die Leukobase  $C_{18}H_{14}N_2O_2$  überführten. Anilin und Ammoniak traten nicht auf.

Die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reduktionsmittel ist allgemein bekannt, aber erst durch die ausführlichen Arbeiten WALTERS<sup>1</sup> bekannt geworden. Bei den Reduktionen zerfällt auch nach ihm das Phenylhydrazin in Benzol, Stickstoff und den für den Prozess nötigen Wasserstoff. Diese Reaktion bildet nach WALTER zweifelsohne ein Unikum in der chemischen Literatur. Ausgangspunkt für seine Arbeiten wurde die Beobachtung, daß Phenylhydrazin auf Azobenzol unter Bildung von Hydrazobenzol einwirkt.

Die aromatischen Nitrokörper werden durchweg leicht und glatt in entsprechenden Amine verwandelt. Der Reduktionsvorgang, der stets nur bei erhöhter Temperatur eintritt — obgleich auch schon bei Wasserbadtemperatur eine gleichmäßige, wenn auch langsame Stickstoffentwicklung die vorübergehende Einwirkung erkennen läßt — soll nach ihm unter allen Umständen nur unter Entstehung von Aminen verlaufen, entsprechend der Gleichung:



Die Ausbeute an Amin ist meist sehr gut, häufig quantitativ, und giebt die Menge des auftretenden Stickstoffs, die leicht volumetrisch zu bestimmen ist — sofern in geeigneten Autoklaven, als welche WALTER besonders die PFUNGSTschen (siehe Seite 87) empfiehlt, gearbeitet werden kann — einen Anhaltspunkt, wie weit die Operation vorgeschritten ist. Modifiziert wird der Verlauf der Zersetzung des Phenylhydrazins durch anwesende saure Gruppen innerhalb des zu reduzierenden Nitrokörpers, indem durch diese ebenfalls eine bestimmte Menge des Phenylhydrazins unter Bildung von Ammoniak verbraucht wird.

Bei Verwendung von weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin auf eine Nitrogruppe könnte man die Bildung von Zwischenstufen zwischen Nitroverbindungen und Aminen erhoffen, doch konnte WALTER solche nicht erhalten, siehe auch weiterhin die Arbeit von SCHMIDT und GATTERMANN.

Wesentlich komplizierter als auf aromatische Körper verläuft die Einwirkung des Phenylhydrazins auf aliphatische Verbindungen. Beim Erhitzen von 15 g Salpetersäureester mit 30 g Phenylhydrazin explodierte der Apparat derartig, daß das ganze Laboratoriumsgebäude erschüttert wurde.

Mischt man zur Anilindarstellung 3 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel. Beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade ist nur eine geringfügige Einwirkung zu konstatieren, die sich durch eine sehr schwache Gasentwicklung dokumentiert. Sie wird lebhafter beim höheren Erhitzen, freilich wird das Auftreten von sich abscheidendem Wasser recht lästig. Es erweist sich daher praktisch, den Ansatz, welcher einige Zeit über freier Flamme bei nicht allzu hoher Temperatur erhitzt worden ist, in einen Autoklaven einzufüllen und dann bei einer Temperatur von ca. 200° weiter zu erhitzen. Ein sofortiges Benutzen des Autoklaven ist insofern nicht angängig, als bei vielen Ansätzen zur Reduktion der Nitroverbindungen oder auch Azokörper die Erhöhung der Temperatur

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 2. 53. 433 (1896).

durch die freiwerdende Reaktionswärme gefährlich werden kann. Mit der direkten Benutzung des Autoklaven, die allerdings sehr praktisch ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden, wofür nach Vorversuch im Reagensglas den nötigen Anhalt giebt.

—5stündigem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  wird nach Abkühlung des Ender frei gewordene Stickstoff abgelassen, und sein Inhalt fraktioniert, was sehr glatt verläuft, da Nebenprodukte kaum entstehen. Es verläuft die Reduktion von o- und p-Nitrotoluol, worauf die Reaktion nicht erst besonders geprüft wurde.

Dinitrobenzol erhält man je nach der Menge des angewandten m-Nitranilin oder m-Phenylendiamin. Wendet man 3 Mol. an, so erfolgt die Reduktion bei direktem Erhitzen so stürmischer, der Inhalt des Gefäßes überkocht. Deshalb ist ein Verdünnungsmittel als welches das gleiche Quantum Xylol diene. Auch hier Operation im Autoklaven bei  $200^{\circ}$  zu Ende geführt. Bei Anwendung 6 Mol. Phenylhydrazin kommt man auf dem gleichen Wege zum m-Phenylendiamin. Hier verläuft schließlich die Reaktion mit Erfolg im Autoklaven schon bei  $160-180^{\circ}$ .

Die Reduktion von o-Nitrophenol macht sich nun der saure Charakter geltend. Außer den 3 Mol. Phenylhydrazin zur Reduktion noch zwei weitere Gewichtsteile von ihm nötig, die in Stickstoff, Anilin und Benzol zerfallen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, hier wirkt Verdünnen mit Xylol sehr günstig, und nach zwei Wochen kann die Reaktion bereits als beendet angesehen werden. Auch von o-Nitrobenzoesäure mußte schließlich wieder im Autoklaven  $180^{\circ}$  erhitzt werden.

Gruppen  $C=O$ ,  $C=N$  und  $C=C$  sind durch Phenylhydrazin nicht angetastet, daher ist es ausgezeichnet zur Reduktion solcher Nitrokörper geeignet, welchen eine dieser Gruppen neben der Nitrogruppe vorkommt.

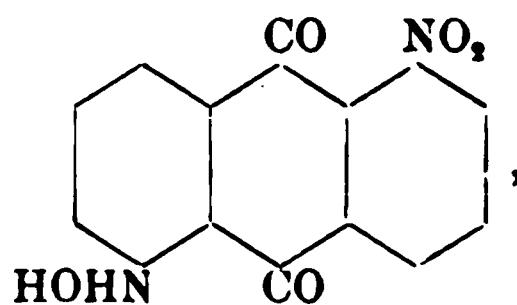
Beispiel: 24 g m-Nitrobenzylidenphenylhydrazin  $C_6H_4.NO_2.CH=N.NH.C_6H_5$  mit 33 g Phenylhydrazin drei Stunden im Autoklaven auf  $160^{\circ}$  erhitzt, die hernach im Autoklaven vorhandene Krystallmasse liefs sich durch Umkrystallisieren reinigen und erwies sich als m-Amidobenzylhydrazon  $C_6H_4.NH_2.CH=N.NH.C_6H_5$ .

Hydrazobenzol aus Azobenzol zu erhalten, wird am besten so verfahren: man zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung zu auf  $125^{\circ}$  erhitzten 13,2 g Azobenzol 10,8 g Phenylhydrazin langsam durchfließen läßt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das erhaltene Öl mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, worauf sich bei Abkühlung aus den Ausgangsmaterialien das Hydrazobenzol alsbald in Krystallen abscheidet. Will es nicht krystallisieren, so versetzt man das Öl mit etwas Bindung überschüssigen Phenylhydrazins, und fällt dann das Öl durch Wasserzusatz. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Reduktion von Phenylhydrazin gelang es, worauf schon hingewiesen wurde, SCHMIDT und GATTERMANN<sup>1</sup> aus 1,5-Dinitroanthrachinon Nitroanthrachinon als erste Reduktionsstufe zu gewinnen, während die ausgeführte Reduktion mit Zinnchlorür und Natronlauge (siehe

dort) zum Dihydroxylaminanthrachinon führte. Diese erste Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinons liefs sich nach ihnen durch passende Wahl des Reduktionsmittels und der sonstigen Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeit erhalten. Als besonders geeignetes Reduktionsmittel erwies sich das Phenylhydrazin, wobei jedoch zu berücksichtigen bleibt, dafs letzteres auch in der Lage ist, das Dinitroanthrachinon noch weiter zum Dihydroxylaminanthrachinon und schliesslich zum Diamidoanthrachinon zu reduzieren. Man mufs daher auch hier die Reduktion durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, z. B. Alkohol, mässigen.

10 g amorphes 1,5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin im Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt. Es tritt alshald eine heftige Reaktion mit Stickstoffentwicklung ein. Man entfernt die Wärmequelle und filtriert, wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, aber noch ehe alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist, ab. Beim Erkalten krystallisiert das Nitrohydroxylaminderivat aus, der Rest kann aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Wasser und Salzsäure gewonnen werden. Zur Trennung von mitentstandenen Dihydroxylaminderivat — welches überhaupt bei vorsichtig geleiteter Reduktion nur in sehr geringer Menge sich bildet — behandelt man mit kaltem Aceton, welches das 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon,



leicht, die Dihydroxylaminverbindung nur spurenweise löst. Beim Einengen der Acetonlösung krystallisiert ersteres in langen Nadeln aus, welche durch Lösen in wenig heissem Pyridin und Versetzen mit Methylalkohol völlig rein und frei von Dihydroxylaminverbindung erhalten werden.

Auf dem gleichen Wege reduzierten sie mit gleichem Erfolge das 1,8-Dinitroanthrachinon.

Weiter sei noch folgende Reduktion auf diesem Wege angeführt. Suspensiert man 10 Teile Dinitroanthrachrysondisulfosäure<sup>1</sup> in ungefähr 100 Teilen gewöhnlichem Alkohol und erwärmt nach Zusatz von 5 Teilen Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so ist die anfangs rothbraune Färbung der Lösung in eine rote übergegangen. Nunmehr giefst man in angesäuertes Wasser, salzt aus, und krystallisiert das Produkt (siehe bei der Reduktion mit Ferroacetat) aus Wasser um.

## Phosphor.

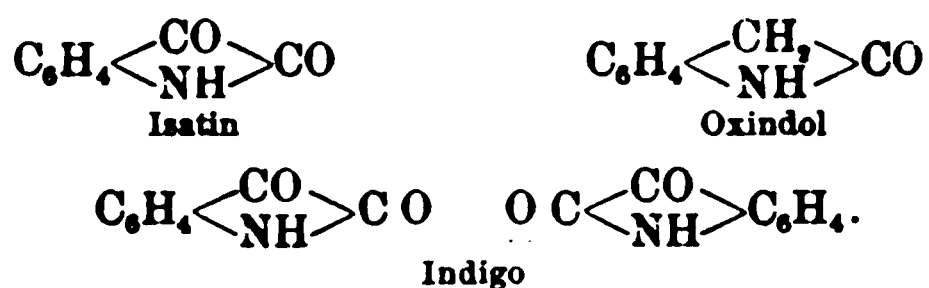
Phosphor und Natronlauge führen Purpurin,<sup>2</sup> also Trioxyanthrachinon, in Purpuroxanthin, das ist Dioxyanthrachinon, über.

Er bietet uns Gelegenheit, wiederum zu zeigen, wie schwer es manchmal ist, in schwierigen Fällen das für bestimmte Zwecke speziell geeignete Reduktionsmittel herauszufinden, und welcher Aufwand von Scharfsinn dazu nötig sein

<sup>1</sup> D. R.-P. 94399. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. 5. 18. 224.

Wir hierzu wörtlich eine Mitteilung v. BAEYER aus seinen Indigosynthese nach dem Sonderheft zur Einweihung des Hofmann. Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos die Herstellung desselben aus Isatin. Solange man das Isatin Isathyd reduzieren konnte, lag die Vermutung nahe, daß man weitergehende Reduktion diese Aufgabe würde lösen können. Als die Arbeiten von KNOP und dem Einen von uns eine ganze Anzahl Reduktionsprodukte bekannt geworden, und es gelungen war, den Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne daß auf diesem langen Wege beobachtet wurde, die zum Indigoblau geführt hätte, da wurde auf die künstliche Darstellung des Farbstoffs in immer weiterer Aussicht. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man zur Reduktion des Isatins angewendet hatte, so ergibt sich, daß alle führenden sind, und daß man keinen Körper dazu benutzt hat, der Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffdarzubieten. Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht bieten, und in der That hat das Experiment gezeigt, daß zur Reduktion des Isatins zu Indigoblau es nötig ist, den Wasserstoff ganz aus dem Isatin zu entfernen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe von Reduktionsprodukten führt. Ein Reagens, welches diese Aufgabe erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor.

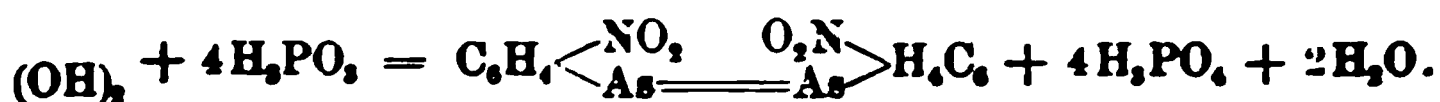
Die Anschauungen wurden durch die später gemachten Erfahrungen bestätigt. Bei der Reduktion des Isatins zu Oxindol wird gerade ein Kohlenstoffatom, welches zur Bildung von Indigo erhalten bleiben muß, durch Wasserstoff ersetzt. Der Chlorphosphor läßt dagegen dieses Sauerstoff berührt und führt durch Eliminierung des anderen direkt zum Indigo. Die folgenden Formeln zeigen:



BAEYER in weiteren Untersuchungen feststellte, beruht diese Reduktion des Isatins zu Oxindol nicht auf seiner direkten Reduktion, sondern auf seinem intermediären Übergang in Isatinchlorid.)

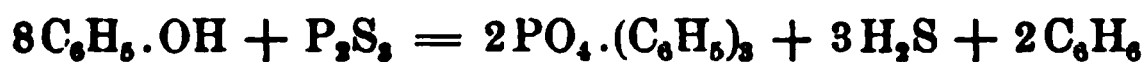
### Phosphorige Säure.

Phosphorige Säure vermag Reduktionswirkungen auszuüben, die darin bestehen, daß sie im zu reduzierenden Körper neben anderen Gruppen vorhandene Nitrogruppen unangegriffen läßt. MICHAËLSSNER berichten nämlich, daß, wenn man Nitrophenylarsinsäure mit phosphoriger Säure behandelt, man Dinitroarsenobenzol nach folgender Gleichung erhält:



LXVII. — 2 B. 27. 263.

stoffe über. Phenol selbst giebt eine Ausbeute von etwa 25% an dem sehr groſse Mengen von Phosphorsäurephenylester, entgegen dem Verlauf der Reaktion nach der Gleichung



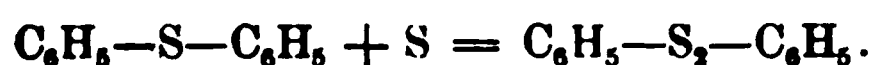
### Schwefel.

Substanzen, welchen ihr Sauerstoff erstaunlich schwer zu entziehen ist, wie Diphenylsulfon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ . KRAFFT und VORSTER<sup>1</sup> fanden nämlich im Schwefel diejenige Substanz, mit Hilfe deren man die Entwicklung von schwefliger Säure in Sulfobenzid überführen kann, und nun auch die dazu nötige Reaktionstemperatur der Anwesenheit von Schwefel bei minder beständigen Sulfonen hinderlich ist, so daß man wohl vielleicht annehmen dürfen, daß die Frage in betreff der Reduktion der Sulfone wenigstens im genannten Falle ihre experimentelle Befriedigung gefunden habe und daß der Sulfogruppe aller Sauerstoff beim Erhitzen mit Schwefel durch diesen entzogen worden sei. In Widerspruch mit dieser naheliegenden Erklärung tritt aber die auffallende Wahrnehmung, daß das Diphenylsulfon von gelbem Phosphor trotz seiner groſsen Neigung zum Sauerstoff selbst bei 250° ganz unverändert gelassen wird, was doch scheint der obige Prozeß wesentlich auf der eigenartigen Wirkung des Schwefelatoms zu beruhen, das im Gegensatz zum Phosphor leicht unter den verschiedensten Gesichtspunkten nahestehende Sulfokörper bildet. (Und es ergab sich in der That, daß auch das Selen, im System der Nachbar des Sauerstoffs und des Schwefels, wenn Diphenylsulfon, im Verhältnis von einem Atom Selen zu einem Atom Sulfons, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, der Sulfogruppe zwar Sauerstoff entzieht, wohl aber diese Gruppe vollständig verdrängt: so, mit recht guter Ausbeute, vom Diphenylsulfon  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$  zum Diphenylselenid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{Se}.\text{C}_6\text{H}_5$ .)

Es dürfte denn ein erfolgreiches Arbeiten nach dieser Reduktionsmethode ein genaues Studium, das aber auch zum gewünschten Ziele führt, man ein Molekül Sulfobenzid mit einem Atom Schwefel in Gegenwart von Schwefel, und zwar unter gewöhnlichem Druck, so erfolgt in der Nähe der Reaktionstemperatur bald lebhaftere Entwicklung von Schwefeldioxyd und der Prozeß im wesentlichen nach der Gleichung:

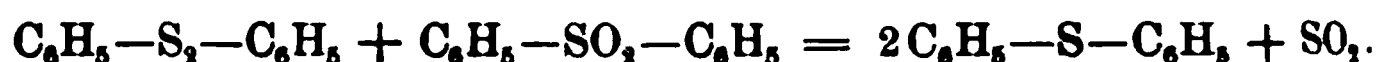


Man sieht man, sobald die Entwicklung von schwefliger Säure nach der Reaktion in die Vorlage über und rektifiziert das entstandene Phenylsulfid im luftverdünnten Raume, so erhält man daneben noch das höher siedende Phenyldisulfid vom Schmelzpunkt 60°. Wie ein Sonderversuch zeigt, ist das Phenyldisulfid ein sekundäres Produkt, das seine Entstehung der Anlagerung von Schwefel an das zuerst gebildete Phenylsulfid





Durch Erhitzen von reinem Phenylsulfid mit Schwefel, nach den Mengenverhältnissen der vorstehenden Gleichung, während etwa 3 Stunden zum gelinden Sieden der Mischung erhält man nämlich ein Produkt, dessen unter 15 mm zwischen 185—205° siedender und teilweise erstarrte Hauptfraktion das Phenyldisulfid sich in reichlicher Menge abscheiden lässt. Natürlich ist bei Einwirkung des Schwefels auf Sulfobenzid, unter Anwendung der obigen Mengenverhältnisse, infolge der Entstehung von Phenyldisulfid eine äquivalente Menge von Sulfobenzid unangegriffen geblieben und in dem höchst siedenden Anteil des rohen Phenylsulfids enthalten. Man ist imstande, die Bildung des Phenyldisulfids und das Zurückbleiben von Sulfobenzid, bei der Umsetzung des letzteren mit einem Atom Schwefel, zu vermeiden oder doch auf ein Minimum zu beschränken. Denn gleiche Moleküle Phenyldisulfid und Sulfobenzid zersetzen sich schon bald, wenn man ihre Mischung im offenen Gefäß zu gelindem Sieden, also über 300° erhitzt, zum weitaus größten Teil nach der Gleichung:



Mit Rücksicht hierauf verfährt man zur möglichst vorteilhaften Umwandlung des Sulfobenzids durch Schwefel in Phenylsulfid folgendermaßen. Nachdem man Sulfobenzid und Schwefel, in den obigen Verhältnissen, während mehrerer Stunden erhitzt hat, läßt die Entwicklung von Schwefeldioxyd besonders auch deshalb nach, weil das nun schon vorwiegende Phenylsulfid (Siedepunkt 292°) die Siedetemperatur der Mischung soweit herabdrückt, daß die Reaktion aufhört. Destilliert man aber nunmehr das Phenylsulfid langsam ab, dann steigt allmählich der Siedepunkt des Rückstandes wieder an, findet erneute Reaktion und weitere Bildung von Phenylsulfid namentlich auch im Sinne der letzten obigen Gleichung statt. Solange dieses wiederum der Fall ist, destilliert man nicht weiter ab, sondern erhitzt nur bis zur Entwicklung von Schwefeldioxyd. Erst wenn diese wiederum stockt, wird das neugebildete Phenylsulfid übergetrieben und mit dem ersten Destillat vereinigt. Durch nochmalige Wiederholung eines derartigen Verfahrens erhält man bei sorgfältiger Absonderung des Phenylsulfids dieses aus dem Diphenylsulfon in einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie.

Auf dem gleichen Wege haben sie, wenn auch mit schlechterer Ausbeute,  $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon in  $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid übergeführt. Dagegen läßt sich das Diparatolylsulfon wegen seiner geringen Beständigkeit so nicht reduzieren.

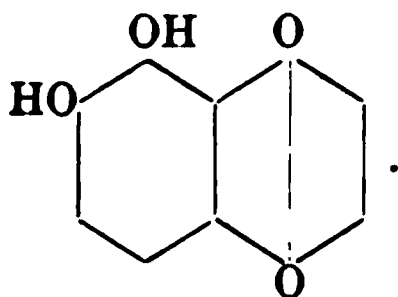
### Schwefelsesquioxyd.

Die reduzierende Wirkung des Schwefels haben wir vorangehend kennen gelernt. Höchst bemerkenswert gestaltet sich dieselbe in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure, oder anders ausgedrückt, in Form des Schwefel sesquioxids, welches eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure darstellt.

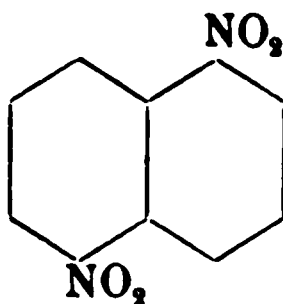
Dieses merkwürdige, in neuerer Zeit in seinen Wirkungen erst näher untersuchte Reduktionsmittel untersuchte Reagens kann natürlich nur gegenüber widerstandsfähigen Körpern in Anwendung gebracht werden. Dann offenbart



Art von Proteusnatur, die bisher fast nur am Dinitronaphtalin nthrachinon genauer untersucht ist. st, daß es die Nitrogruppen reduziert. Jedoch gleichzeitig wirkt die oxydierend, aber bei vorsichtigem Arbeiten nicht immer auch sul- Dieser Oxydationswirkung widerstehen nun die Amidogruppen nicht werden hierbei durch Hydroxyl ersetzt. Beim Anthrachinonderivat Hydroxylierung sehr leicht weiter, wir kennen ja diese Einwirkung säure auf sie von der Schwefelsäure als Oxydationsmittel (Seite 919) erhält man aus dem Dinitroprodukt Polyoxyanthrachinonsulfo- im Naphtalin bildet sich dagegen Dioxynaphtochinon, das so- aphtazarin. Hier tritt also neben Oxydation Entamidierung ohne in.



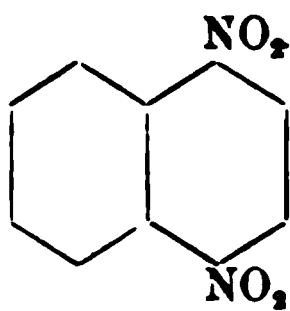
Naphtazarin ist ein wertvoller schwarzer Farbstoff. Eine Methode, Oxydation zu gewinnen, welche das Patent 84892 angiebt, das gleichzeitig mit der Anwendung des Schwefelsesquioxys zu seiner ; veröffentlicht worden ist, kennen wir von Seite 923. Alle sonstigen erstellungsweisen dieses Körpers liefern schlechte Ausbeuten, so das des  $\alpha_1 \alpha_3$ -Dinitronaphtalins mit konzentrierter Schwefelsäure auf  $0^\circ$  mit oder ohne Zusatz von Zink.<sup>1</sup> Dagegen kommt man ganz ihm, wenn man z. B. 10 kg gepulvertes Dinitronaphtalin<sup>2</sup>



; Schwefelsäuremonohydrat einrührt, und dazu unter Umrühren, und an die Temperatur nicht über  $40^\circ$  steigen läßt, eine Schwefelsesqui- ng, erhalten durch Lösen von 5 kg Schwefel in 50 kg rauchender säure von 40% Anhydridgehalt, giebt. Die Reaktion vollzieht sich nentan, und ihr Ende ist daran zu erkennen, daß man beim Ein- iner Probe in kaltes Wasser eine prachtvoll blaue Lösung des schon beobachteten stickstoffhaltigen Zwischenproduktes erhält, welches beim mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung in Naphtazarin Man gießt nun in kaltes Wasser, filtriert vom abgeschiedenen ab, erhitzt die Lösung zum Kochen, bis die ursprünglich blaue die rote des Naphtazarins übergegangen ist, läßt erkalten, sammelt chiedene chemisch reine Naphtazarin auf einem Filter und wäscht er bis zur neutralen Reaktion.

11. 1322 und D. R.-P. 41518.  
R.-P. 71386. — <sup>2</sup> B. 4. 439.

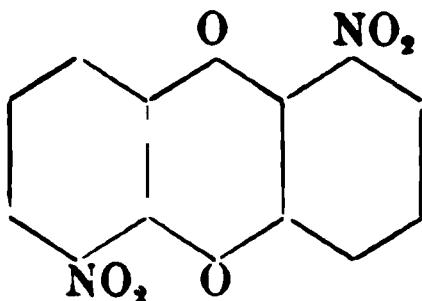
(Merkwürdig<sup>1</sup> ist, und deshalb soll es hier nicht unerwähnt bleiben gegen alle Erwartung auch  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dinitronaphtalin



unter Zugabe geeigneter Reagentien Naphtazarin liefert. Als solche Reagentien eignen sich für dasselbe eine große Anzahl reduzierend wirkender Mittel wie Anilin u. s. w., und läßt man dieses auf das  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dinitrochinon in Gegenwart von konzentrierter aber nicht rauchender Schwefelsäure bei 125° einwirken, so bekommt man auch hier ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt, welches durch Aufkochen der mit Wasser verdünnten Schmelze in Naphtazarin übergeht.)

Weiter sei mitgeteilt, daß man statt des Schwefels zur Bildung des Schwefelsesquioxids auch Schwefelwasserstoff<sup>2</sup> durch die rauchende Schwefelsäure leiten kann. Den Schwefelwasserstoff hinwiederum können Salze, welche leicht Schwefel abgeben, wie Chlorschwefel  $S_2Cl_2$  u. s. w., verwendet werden.

Über das Verhalten des 1,5-Dinitroanthrachinons gegen Schwefel und Schwefelsesquioxid

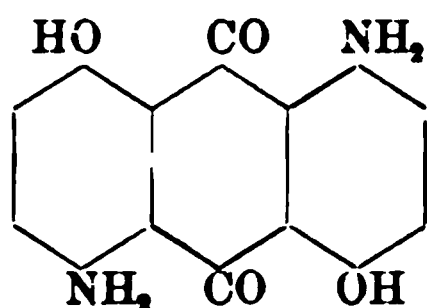


sind wir durch SCHMIDT und GATTERMANN<sup>3</sup> sehr genau unterrichtet in ihrer Arbeit mit, daß es schon durch das D. R.-P. 6521 war, daß durch Erhitzen von Mono- und Dinitroanthrachinon in rauchender oder rauchender Schwefelsäure Farbstoffe entstehen. Die Reaktion verläuft aber in komplizierter Weise und sehr unglatt, die erhaltenen Produkte färben in trüben Nüancen an und sind zu keiner technischen Verwendung gelangt. Wesentlich anders ist jedoch der Sachverhalt, wenn man auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxid, also die Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einwirken läßt, ein Verfahren, welches durch das deutscherseits angemeldete französische Patent No. 2 Jahre 1892 bekannt geworden ist.

Hierbei ist der Verlauf der Reaktion ein überraschend glatter. Unter den Versuchsbedingungen erhält man verschiedene, technisch verwertbare Stoffe, so z. B. entsteht aus 1,5-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure des Anthrachinons. Sehr bemerkenswert ist weiter, daß mittels Schwefel die Umwandlung des Dinitroanthrachinons in gefärbte Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Sie konnten konstatieren, wenn man auf 1,5-Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxid unter den angegebenen Bedingungen einwirken läßt, daß sekundäre Reaktionen möglichst aus-

<sup>1</sup> D. R.-P. 76922. — <sup>2</sup> D. R.-P. 77330. — <sup>3</sup> B. 29. 2938.

ptprodukte der Reaktion Diamidodioxyanthrachinone entstehen, so hauptsächlich als Reduktionsmittel wirkt. ntlich die Amidokörper zu erhalten, werden 20 g fein zer- nitroanthrachinon in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendiert Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure efelsäureanhydridgehalt versetzt. Die Reaktion beginnt sofort ärmung. Man trägt dafür Sorge, daß sich die Temperatur 5° erhält, wobei die Einwirkung nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde beendet if die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° B. und rührt ng so lange kaltes Wasser ein, bis die Temperatur auf 100 egen ist, eine Operation, die den Zweck hat, vorhandene er der Amidoxyanthrachinone (siehe Seite 569) zu verseifen. lten filtriert man von etwas Schwefel und von unverändertem non ab. In der Schwefelsäurelösung sind vier Körper  $\alpha$ ,  $\beta$ , den, von denen die in größerer Menge erhaltenen Körper durch die Analyse auch sonst als Diamidodioxyanthrachinone rt wurden. Vom  $\alpha$ -Körper zeigten sie im besonderen, daß ution



so ein Di-p-amidoanthrarufin ist. somit hier durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf rokörper als erste falsbare Reaktionsprodukte Amidophenole waren, fand man später,<sup>1</sup> daß Dinitroanthrarufindisulfosäure ch zu erwarten war, Diamidoanthrachrysondisulfosäure, sondern gruppen einfach zu Amidogruppen reduziert werden, Diamido- osäure liefert. Die Reaktion verläuft sehr glatt, und wie die indisulfosäure verhält sich das entsprechende Chrysazinderivat. . B. eine Mischung von 10 kg Dinitroanthrarufindisulfosäure, von 20% Anhydridgehalt und 5 kg Schwefelblumen auf 50 ge, bis keine unveränderte Nitrosäure mehr nachweisbar ist. man die Schmelze in kaltes Wasser, filtriert eventuell vom Schwefel ab, und salzt die Diamidoanthrarufindisulfosäure aus. ie Einwirkung des Schwefelsesquioxids noch auf viele Nitro- a neuen Verbindungen führen und eine gute Darstellungs- er lange bekannter Körper abgeben. Was mögen z. B. Nitro- nitrobenzol mit ihm liefern? Werden es Amidosulfosäuren, oder nur mehrwertige Phenole, oder wird es Chinon, oder chinone sein?

### Schwefelwasserstoff.

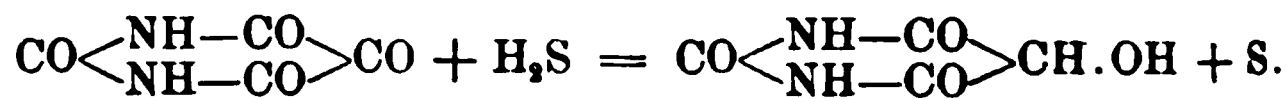
ärenden und hydrierenden Wirkungen des Schwefelwasserstoffs er saurer Lösung sind gering. Für letztere ist es vielleicht

vorteilhaft, ihn in statu nascendi zur Verwendung zu bringen, was man durch Zugabe von Schwefelcalcium oder Schwefelbarium u. s. w. zum Reaktionsgemisch bewirken kann.

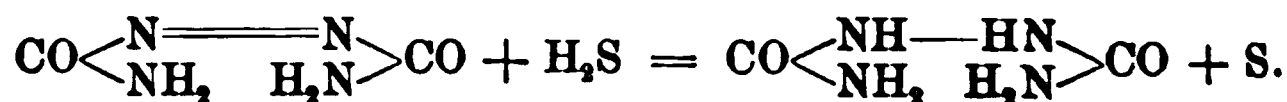
Dagegen ist seine reduzierende Wirkung in Gegenwart von Alkali sehr bedeutende, und da ist es üblich, so zu verfahren, daß man in ammoniakalischen Lösungen Schwefelwasserstoffgas leitet, weil hernach das Schwefelammonium auf dem Wasserbade wieder entfernt werden kann. Es sei jedoch auf hingewiesen, daß Ammoniak nicht immer das richtige Alkali ist. Giebt schon HOFMANN<sup>1</sup> im Jahre 1857 an, daß, während Nitrophenol in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff nur schwer angegriffen wird, die Reduktion zu Amidophenol schnell und ohne Schwierigkeit in einer Lösung von Kali oder Natron gelingt. Zumal nun Schwefelkalium und Schwefelnatrium käuflich sind, und man durch ihr Eintragen die Mühe des Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vermeiden kann, ist diese Reduktionsmethode, die wir noch Genaues hören, gewiß häufig dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Flüssigkeit vorzuziehen. Wie wir sehen werden, entstehen außerdem bei Anwendung des letzteren Verfahrens manchmal schwefelhaltige Produkte.

#### a) Schwefelwasserstoff in neutralen Flüssigkeiten.

LIEBIG und WÖHLER<sup>2</sup> erhielten beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine siedende Lösung von Alloxan Dialursäure:



THIELE<sup>3</sup> löste Azodikarbonamid in etwa 300 Teilen siedendem Wasser und leitete so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis an Stelle des roten Ammoniakkörpers ein rein weißer Niederschlag von Schwefel getreten war. Aus dem Filtrat krystallisierte sodann das Hydrazodikarbonamid aus.



Nach MERZ und WEITH soll Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Kupferpulver besser wirken.

#### b) Schwefelammonium.

Man verwendet Schwefelammonium sowohl in wässerigen als auch in alkoholischen Lösungen, weit mehr aber in letzterer Form.

Mit wässerigen Flüssigkeiten pflegt man so zu verfahren, daß man nach Ammoniakzusatz Schwefelwasserstoff einleitet. Ist dann die Reduktion nicht beendet, so giebt man neuerdings Ammoniak zu, fährt mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs fort, und wiederholt dieses nötigenfalls noch mehrere Male.

Statt der freien Nitro- oder Nitrosoverbindungen kann man bei dieser Methode auch Salze oder salzähnliche Derivate verwenden. So reduziert

<sup>1</sup> Ann. 103. 351. — <sup>2</sup> Ann. 26. 276. — <sup>3</sup> Ann. 270. 44.

1 GROVES<sup>1</sup> Nitrosonaphtol zu Amidonaphtol, indem sie (statt Zweck früher empfohlenen Ammoniumsalzes) das Bariumsalz in Ammoniak aufschlemmten, und Schwefelwasserstoff einleiteten. Es wird nämlich wegen seiner lockeren Beschaffenheit und feinerer Struktur angegriffen und umgewandelt. Es nimmt anfangs eine Färbung an, sobald aber die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geschwimmt, der grüne Niederschlag und an seiner Stelle fast farblosen Schuppen des Amidonaphtols.

Nitrogruppe, die überhaupt reduziert worden ist, ist mittels Schwefelammoniums, zu dem wir jetzt übergehen, reduziert. Bekannt ist der Entdecker dieses Verhaltens von Nitrogruppen. Das war seiner Zeit erregte, war ungeheuer. Hier war eine Methode Kohlenwasserstoffe in stickstoffhaltige sauerstofffreie Basen zu überführen und damit glaubte man bereits den Weg zur Synthese von Aminen vor sich zu sehen. ZININ hat damals Nitrobenzol, dessen Reduktion Benzol MITSCHERLICH gelehrt hat, in alkoholischer Lösung mit Ammonium zu Amidobenzol, also zu Anilin reduziert.

Die Lösungen von Schwefelammonium scheinen etwas schwächer als wässrige. So giebt SCHULZE<sup>3</sup> an, daß m-Nitrobenzamid wohl reduziert, aber nicht durch weingeistiges Schwefelammonium redu-

ziert werden kann. Man arbeitet mit gesättigten alkoholischen Lösungen von ihm, so wie es nach BAUMANN und FROMM<sup>4</sup> so, daß man Alkohol von Raumtemperatur erst mit Ammoniak und dann mit Schwefelammonium versetzt. Aus dieser Lösung krystallisiert das Ammoniumhydrogensulfid, was immer der Fall ist, wenn man wesentlich stärkeren

Die Lösung wird sich zu Reduktionsarbeiten im offenen Reagenzglas eignen. Sie muß einen Überschuss an Ammonium haben, ohne welchen sie nicht zweckentsprechend wäre, worüber man beim Schwefelnatrium hören.

Ein anderes Interesse bieten die alkoholischen Lösungen des Schwefel-

Reduktion einer Nitrogruppe von mehreren. Lange Zeit hat man nur die eine für diesen Zweck brauchbare gekannt. Wir kommen in diesem Abschnitt noch auf eine Reihe anderer hierfür verwandter Verfahren, die oft bequemer sind. Manches Mal gelingt es, auf diesem Wege die zweite Gruppe zu reduzieren. So kann man Nitroanilin<sup>5</sup> selbst stundenlang mit Schwefelammonium kochen, ohne daß neben der Amidogruppe vorhandene Nitrogruppe angegriffen wird, aber wohl in der Annahme nicht fehl gehen, daß, wenn eine Gruppe acyliert wird, nunmehr auch die zweite Nitrogruppe durch Schwefelammonium reduziert wird.

WARD<sup>6</sup> reduzierte die Pikrinsäure  $C_6H_2.(NO_2)_3.OH$  zur Pikrinsäure  $C_6H_2.(NO_2)_3.NH_2.OH$ , indem er eine kaltgesättigte alkoholische Lösung mit Ammoniak neutralisierte und sodann mit Schwefel-

154. — <sup>2</sup> *Ann.* 44. 283 und *J. pr. Ch.* 1. 36. 98.

158. — <sup>4</sup> *B.* 28. 908. — <sup>5</sup> *B.* 25. 987. — <sup>6</sup> *Cr.* 36. 421 (1854).

wasserstoff sättigte. Das sich ausscheidende Ammoniumsalz der letzteren legte er mit Essigsäure. Dieses Verfahren soll das für Laboratorien heute geeignetste<sup>1</sup> sein.

Auch TIEMANN<sup>2</sup> hat auf diesem Wege von drei Nitrogruppen nur die eine reduziert, indem er Trinitrotoluol in Dinitrotoluidin überführte. Die schlechte Ausbeute, welche BEILSTEIN<sup>3</sup> nach dem Verfahren TIEMANNS erhielt, veranlaßte ihn, eine bessere Ausbeuten liefernde Methode mitzuteilen. Nach ihm soll man 1 Teil Trinitrotoluol mit 2 Teilen Weingeist anrühren und allmählich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefelammonium zufügen. Nach jedem Zusatz von ihm reibt man den Niederschlag gut durch, läßt dann kochen stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrierten und gewaschenen Rückstand kocht man so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als Ammonium noch in dieser eine Fällung verursacht. Durch Umkrystallisieren erhält man schließlich reines Dinitrotoluidin.

BADER<sup>4</sup> erhielt in folgender Art mit fast quantitativer Ausbeute aus Trinitrobenzol Dinitroanilin: 15 g von ersterem wurden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Alsdann ließ er aus einem Scheidetrichter durch die Kühlröhre tropfenweise ca. 90 ccm einer Schwefelammoniumlösung zufließen, wobei der Kolbeninhalt fortwährend in stetem Sieden erhalten werden muß. Schon durch die ersten Tropfen des zugesetzten Reduktionsmittels wird die Lösung braunrot gefärbt. Nachdem alles abgelaufen ist, läßt man noch 1—1½ Stunden weiter sieden und gießt dann unter heftigem Rühren in 2—3 Liter eiskaltes Wasser, wobei sich das Dinitroanilin sogleich in gelben Flocken ausscheidet.

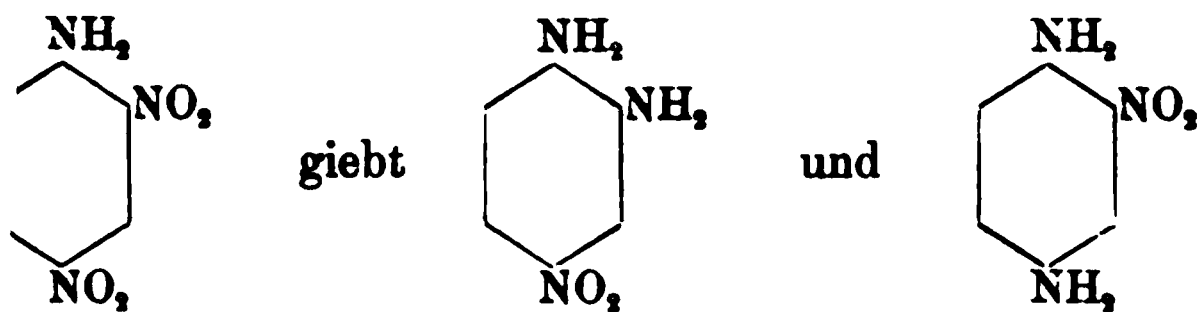
KÜSTER und STALLBERG<sup>5</sup> führten die Reduktion des Dinitromesityls zu Nitroamidomesitylen anfangs nach den Angaben von MAULE<sup>6</sup> und KNEBEL<sup>7</sup> aus, indem sie die Verbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff am Rückflußkühler behandelten. Die Operation ist jedoch eine mißliche, denn einmal verstopft das in großer Menge entwickelte Schwefelammonium sehr leicht den Kühler, weiter verursacht der bald nach der Ausscheidung gelangende Schwefel starkes Stoßen, und schließlich war nach zweitägigem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom von 50 g Ausgangsmaterial noch nicht die Hälfte reduziert. Sie fanden dann, daß die Reduktion ganz glatt im gewünschten Sinne erfolgt, wenn man bei 100° unter Druck arbeitet. Ein Autoklav wurde mit 100 g Dinitromesitylen, 100 g Ammonium von 30% und 300 g absolutem Alkohol beschickt, das Gemisch mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und 20 Stunden in kochendes Wasser gestellt. So wurden 83% von der möglichen Ausbeute an reinem Nitroamidomesitylen erhalten.

Diese Reduktion nur einer Nitrogruppe kann zur Entstehung von Isomeren Veranlassung geben. So führt nach KEHRMANN<sup>8</sup> alkoholisches Schwefelammonium das 1-Amino-2,4-dinitrobenzol, also Dinitroanilin gleichzeitig zu den beiden theoretisch vorauszusehenden Nitrodiaminen über.

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 2. 48. 425. — <sup>2</sup> *B.* 3. 218. — <sup>3</sup> *B.* 13. 243.

<sup>4</sup> *B.* 24. 1654. — <sup>5</sup> *Ann.* 278. 213. — <sup>6</sup> *Ann.* 141. 133.

<sup>7</sup> *Ann.* 215. 98. — <sup>8</sup> *B.* 28. 1707.

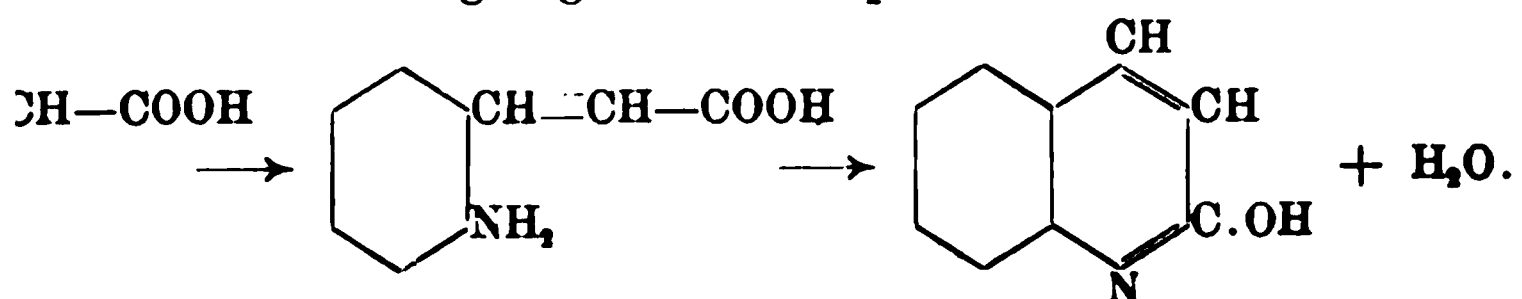


ennung der beiden Reduktionsprodukte voneinander kann man d benutzen, daß das Derivat des Paraphenylendiamins stärker in Wasser viel löslicher ist, als dasjenige des Orthophenylendiamins. Man verdampft die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen die Nitroorthodiamine auskrystallisiert ist, auf dem Wasserbade, zieht wiederholt mit siedender, stark verdünnter Salzsäure aus die filtrierte heiße Lösung der Chlorhydrate vorsichtig mit Ammoniak durch es gelingt, fast alles Nitroorthodiamin abzuscheiden. Sobald der Niederschlag mehr entsteht, wird filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak nach dem Abkühlen das Nitroorthodiamin in grünglänzenden Nadelchen, welche zur vollkommenen Reinigung mit absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Wie die weiteren Untersuchungen von KEHRMANN<sup>s</sup> ergeben haben, scheint diese Bildungsweise der Nitroorthodiamine neben den Nitroorthodiaminen durch Reduktion der Dinitraniline aus dem 1-Amino-2,4-dinitrobenzol mit alkoholischem Schwefelwasserstoff eine sehr allgemeine zu sein.

Reduktion von Isatinanilid<sup>1</sup> kommt man zu Indigo, und zwar ist Schwefelwasserstoff auch hierfür ein gutes Reduktionsmittel. Löst man in eine Lösung von 2 kg  $\alpha$ -Isatinanilid in 60 kg Alkohol unter Rühren eine frisch bereitete 10% Schwefelwasserstoff enthaltende Ammoniumlösung einfließen, so tritt unter Selbsterwärmung und vorübergehender Grün- und Blaufärbung sofortige Abscheidung von Indigo in Nadeln ein. Man erwärmt zum Schluß noch kurze Zeit zum Sieden und rauf man den Indigo abfiltriert. Etwas beigemengter Schwefel wird durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden.

Man kann man so verfahren, daß man in eine warme Lösung von Isatinanilid in 80 kg Benzol unter gutem Rühren rasch 40 kg der Schwefelammoniumlösung einfließen läßt. Unter Entfärbung der Benzollösung scheidet sich in kurzer Zeit der Indigo krystallig ab. Geht man von den Homologen des  $\alpha$ -Isatinanilids<sup>2</sup> aus, so erhält man homologe Abkömmlinge des Indigo.

Eigenschaft der Orthoamidokörper zur inneren Anhydridbildung kann man bei der Reduktion aus dem Nitrokörper gleichzeitig mit der Reduktion beobachten. Das bekannteste Beispiel hierfür ist der sofortige Übergang von Oxyindigsaure über die Amidosaure ins Karbostyryl, also in das  $\alpha$ -Oxyindig. Durch dieses das endgültige Reduktionsprodukt der ersteren Säure ist.





Das beste Reduktionsmittel für diesen Zweck ist wieder alkoholisches Schwefelammonium, wie die Untersuchungen von FRIEDLÄNDER und O. MAIER<sup>1</sup> ergeben. Aus diesen folgt, daß für die Darstellung des Karbostyrils nur die Methode von MORGAN<sup>2</sup> zweckmäßig ist, welche eben in der Reduktion des Orthonitrozimtsäureesters mit wässerigem Schwefelammonium besteht, wobei die wässrige Lösung durch eine alkoholische ersetzt wird. Bei MORGAN'Scher Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender harziger Produkte wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinigung des Karbostyrils. Verwendet man bei Darstellung von Karbostyryl aus Orthonitrozimtsäureester dagegen alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reaktion ohne die geringste Harzbildung. Diese Verbesserung des Reduktionsverlaufes hat sicherlich ihren Grund darin, daß die Hydroxylgruppe der freien Säure hier verhindert ist, Kondensationen in anderen Richtungen, wie zu Harzen führen, zu ermöglichen. Indessen entsteht hierbei neben Karbostyryl stets in größerer oder geringerer Menge ein dem Karbostyryl verwandter Körper, ein Oxykarbostyryl, das bei der Reduktion mit wässerigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt, ohne daß es ihnen gelang, durch Variation der Konzentration bzw. der Quantität des Reduktionsmittels oder der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präzisieren. Zur Gewinnung beider Substanzen verfahren sie in folgender Weise:

Orthonitrozimtsäureester wird in Portionen von 30—40 g mit einem Überschuss von konzentriertem alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden im Wasserbade in starkwandigen Selterflaschen erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Teil des Karbostyryls als Ammoniumsalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Die alkoholische durch ausgeschiedenes Schwefelammonium stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit sehr verdünnter heißer Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Karbostyryl, während Oxykarbostyryl sich auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Sehr stark reduzierende Wirkungen kann man durch alkoholisches Schwefelammonium im Einschlußrohr bei Temperaturen über 100° erzielen.

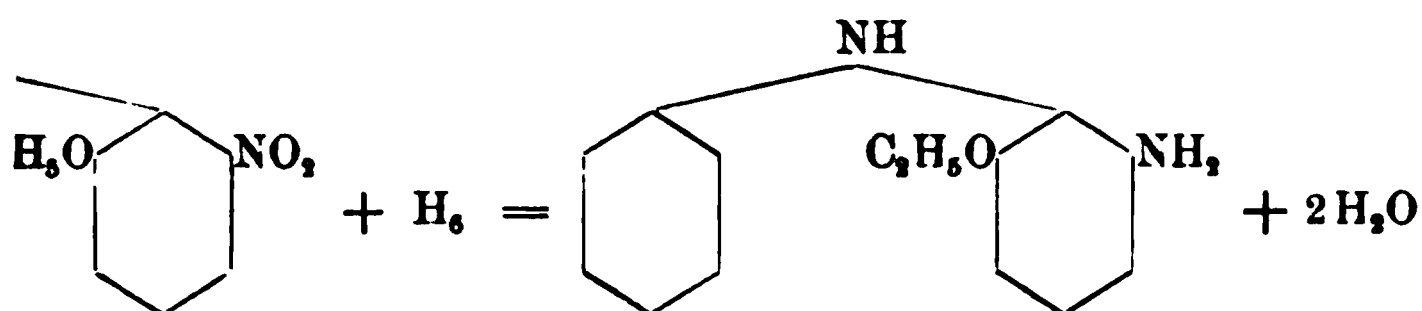
Die Reduktion des o-Nitrodiphenylamins zu Phenyl-o-phenylenamin (o-Amidodiphenylamin) gelingt nach SCHÖPFF<sup>3</sup> auf diesem Wege leicht. Man erhitzt mit alkoholischem Schwefelammonium während 4 Stunden bei 100°. Der größte Teil des Alkohols wird hernach verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt; zur Abscheidung des Schwefels wird die Mischung einige Zeit aufgekocht, das Filtrat mit Tierkohle geklärt und der Amidokörper mit Ammoniak gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol, fällt nochmals mit Kohle und fällt mit Wasser. Man erhält so den Amidodiphenylamin in Nadeln.

Auch JACOBSON und FISCHER<sup>4</sup> haben die Reduktion des Anilinderivats p-phenetols zu m-Anilido-p-Phenetidin

<sup>1</sup> B. 14. 1916. — <sup>2</sup> Ch. N. 36. 269.

<sup>3</sup> B. 23. 1842.

<sup>4</sup> B. 26. 685.



lischen Schwefelammoniums in geschlossenem Rohr aus-  
 um sich gezeigt hatte, daß ein Gemisch von Zinnchlorür bezw.  
 zsäure selbst unter Zusatz von Alkohol die Reduktion nur  
 um bewirkt. Je 0,5 g des Nitrokörpers wurden mit 15 ccm  
 10 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung, welch  
 0 ccm etwa 11 g Schwefelammonium enthielt, 6 Stunden lang  
 tzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in eine Schale gebracht,  
 verjagt, der Rückstand etwa 20 Minuten mit sehr verdünnter  
 dem Wasserbade digeriert; der in Salzsäure unlösliche Teil  
 s reiner Schwefel; die davon filtrierte salzsaure Lösung wurde  
 restrom auf ein kleines Volum eingengt, worauf nach Zusatz  
 n konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat der entstandenen  
 ausfiel. Aus dem salzsauren Salze wurde durch Natronlauge  
 s zunächst milchig abgeschieden; nachdem sie durch kurzes  
 und filtrierbar geworden war, wurde sie aus verdünntem Alkohol

n nun noch darauf zurückzukommen, daß durch die Einwirkung  
 monium auf die zu reduzierenden Körper auch schwefelhaltige  
 der Reduktionsprodukte erhalten werden können. Genaueres  
 B. von Ketonen bekannt.<sup>1</sup> Da dieses wohl damit zusammen-  
 daß in Gegenwart des Alkalis Kondensationswirkungen ein-  
 nan deshalb Schwefelammonium zur Reduktion von Ketonen  
 esser vermeiden.

en Nitrogruppen Chloratome am Ringe vorhanden, so können  
 tsprechender Stellungsisomerie so leicht austauschbar geworden  
 Schwefelammonium mit ihnen statt mit den Nitrogruppen reagiert.  
 h die Beobachtung BEILSTEINS und KURBATOWS,<sup>2</sup> die in der  
 eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduzieren, alkoho-  
 lammonium auf diesen Körper einwirken ließen, aber nicht  
 n, sondern ein schwefelhaltiges Derivat, entstanden durch Aus-  
 chlor gegen Schwefel, erhielten. Versuche auch in anderen  
 ugten sie, daß Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur  
 nd einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht  
 der einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im sym-  
 rodichlorbenzol. In allen sonstigen Fällen wird durch Schwefel-  
 s Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder Schwefel-  
 sgewechselt. Ganz ähnliches ist bei p-Nitrochlorbenzol<sup>3</sup> be-  
 ter derartigen Verhältnissen muß man also Reduktionsmittel,  
 atom nicht beeinflussen, anwenden.

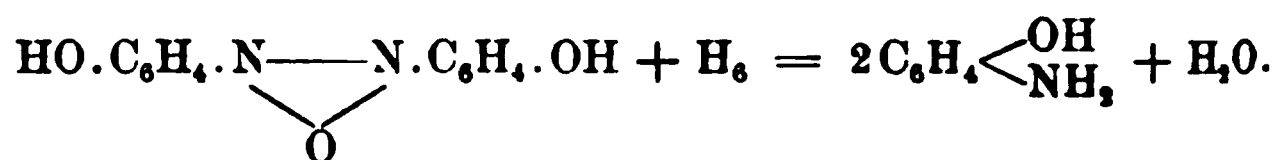
17. — <sup>2</sup> B. 11. 2056. — <sup>3</sup> B. 29. 2362 u. 18. 331.

## c) Schwefelnatrium.

Wenn bisher das Schwefelnatrium so wenig Verwendung als Reduktionsmittel gefunden hat, so erklärt sich das daraus, daß man bei der Reduktion mit dem ihm chemisch so nahestehenden Schwefelammonium nicht beachtet hat, daß dieses nur in Gegenwart von überschüssigem Alkali ordentlich wirksam ist. Hat man ja mit ihm fast immer so gearbeitet, daß man in die ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff geleitet hat, wobei man dieser Forderung, ohne es zu beabsichtigen, Genüge leistete.

Reduzierte man z. B. Azoxyphenol oder p-Nitrophenol durch Schwefelnatrium, so wurde infolge von reichlich entstehenden Nebenprodukten nur eine Ausbeute von etwa 50% erreicht, bis VIDAL<sup>1</sup> fand, daß, wenn man dem Schwefelnatrium noch Ätznatron zufügt, die Bildung von Nebenprodukten aufhört.

Zu diesem Zwecke erhitzt er z. B. in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen eisernen Behälter 3 kg Schwefelnatrium, 2,1 kg Azoxyphenol und 1,1 kg Ätznatron auf 180° und giebt Wasser zu, bis die gelbe Farbe des Azoxyphenols verschwunden ist.



Die Masse entnimmt er hierauf dem Apparat, löst sie in Wasser, und reduziert das p-Amidophenol durch eine Säure. Ganz entsprechend verläuft die Reduktion des p-Nitrophenols, auch hier bleibt die Bildung des sonst auftretenden schwarzen Farbstoffs aus, und ebenso sind von ihm o-Nitrophenol und 1,2,4- sowie 1,2,6-Dinitrophenol reduziert worden.

STRAKOSCH<sup>2</sup> hat bereits p-Dinitrostilben durch Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium unter Druck bei 100° reduziert, doch bildet er hierbei hauptsächlich Nitroamidostilben. ELBS und HÖRMANN<sup>3</sup> haben mit etwas besserem Erfolge die Reduktion durch mehrfache Behandlung mit wässriger und alkoholischer Salzsäure durchgeführt. So sollte denn nach FRIEDLANDER<sup>4</sup> eine technische Verwertung des p-Diamidostilbens wegen der Schwierigkeiten, welche die Reduktion des in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Dinitroproduktes bietet, aussichtslos sein. Da fanden FREUND und NITZSCH<sup>5</sup> HOFHEIM, daß durch Schwefelnatrium oder Schwefelkalium die Reduktion sich leicht und in guter Ausbeute ausführen läßt. Dazu werden 100 g p-Dinitrostilben mit 1½ Litern Wasser aufgekocht und mit 250 g festem Schwefelnatrium versetzt. Sie erwähnen also nicht die Notwendigkeit der Anwesenheit von überschüssigem Alkali. Nach weiterem halbstündigem Kochen filtriert man, wäscht den Niederschlag heiß aus, löst in verdünnter Salzsäure, und fällt die Base durch Alkali.

Das krystallisierte Schwefelnatrium  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  muß auch zur Reduktion einer von mehreren Nitrogruppen sehr geeignet sein, wenn man eine abgewogene Menge davon in Wasser löst, und in Gegenwart eines Alkaliüberschusses mit ihm so lange kocht, bis die Flüssigkeit keine Reaktion auf Schwefelwasserstoff mehr giebt.

<sup>1</sup> D. R.-P. 95755. — <sup>2</sup> B. 6. 329. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 502.

<sup>4</sup> Farbenfabrikation 1. 516. — <sup>5</sup> D. R.-P. 115287.

## Schweflige Säure.

schweflige Säure findet als solche sowie in Form von Sulfiten An-

### a) Freie schweflige Säure.

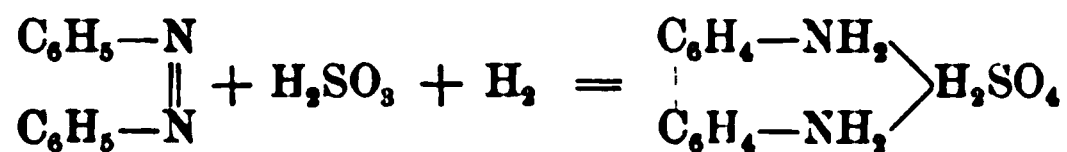
schweflige Säure<sup>1</sup> als solche hat nur eine sehr geringe reduzierende Nitrogruppen läßt sie unangegriffen. Dagegen eignet sie sich nâßs besonders zur Überführung von Chinonen in Hydrochinone. ässerigen Chinonlösungen wird dazu schwefligsaures Gas geleitet.

Selbst  $\text{C}_6\text{H}_4$   wird die Flüssigkeit durch Bildung eines

luktes, des Chinhydrons, erst braun, entfärbt sich aber wieder g von Hydrochinon, das aus der Flüssigkeit mit Äther extrahiert eständigkeit der Nitrogruppen ihr gegenüber ermöglicht auch die von Nitrohydrochinonen mit ihrer Hilfe. So erhielt NEF,<sup>2</sup> als ochinon mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von schweflig- und etwas Alkohol im Einschlussrohr auf 100° erwärmte, Nitro- hinon.

her an Chlor das Chinon ist, um so schwieriger wird seine Über- das zugehörige Hydrochinon. So fanden CLAUS und BERKEFELD<sup>3</sup> rung des 4,5-Dichlor-1,2-xylo-3,6-chinon ins Hydroderivat schon schwierig. Selbst durch Schütteln der ätherischen Lösung mit und Salzsäure ist die Reaktion nicht zu erzwingen, und für die von schwefliger Säure ist es nötig, eine konzentrierte wässerige i ihr mit dem Chinon einige Zeit im Einschlussrohr auf 100° zu Trichlorchinon wird ebenfalls noch durch schweflige Säure ins at übergeführt, aber die Überführung von Tetrachlorchinon<sup>4</sup> (Chlor- t erst mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

teilt mit, daß alkoholische Lösungen von Azobenzol durch Säure leicht in Benzidin übergehen, indem dabei sogleich des st unlösliches Sulfat ausfällt.



brauchbarer als die freie schweflige Säure erweisen sich in vieler ihre neutralen und sauren Salze, von denen bisher nur die Natrium- erwendung gelangt sind.

NEUMANN entwickelt man schwefligsaures Gas aus einem Kippschen lcher mit roher konzentrierter Schwefelsäure und einem zu Würfeln ver- emisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips gefüllt ist. 0,5 kg en ungefähr 30 Stunden anhaltenden konstanten Gasstrom (B. 20. 1584).

237. 18. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 43. 585. — <sup>4</sup> Ann. 263. 29.

85. 328.

## b) Natriumsulfit.

Das neutrale Natriumsulfit hat bis jetzt nur eine Verwendung in einer Reduktionswirkung, und zwar als dehalogenisierendes Mittel gefunden. Diese dehalogenisierende Kraft äußert es, soweit gegenwärtig bekannt ist, nur gegenüber den Chloriden von Sulfosäuren. In diesen ersetzt es das Chlor einfach durch Wasserstoff, so daß damit eine Reduktionsmethode der Sulfosäuren zu Sulfinensäuren gegeben ist.

Die Beobachtung rührt von BLOMSTRAND<sup>1</sup> her, der auf diesem Wege von der Toluolsulfosäure  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ SO_3H \end{smallmatrix}$  aus über deren Chlorid  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ SO_2Cl \end{smallmatrix}$  zur Toluolsulfinensäure  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ SO_2H \end{smallmatrix}$  kam. Auch LIMPRICHT<sup>2</sup> hat nach diesem Verfahren die Nitrobenzolsulfosäure zur Nitrobenzolsulfinensäure reduziert. Hier ist also, entsprechend der Wirkung der freien schwefligen Säure, die Nitrogruppe während des Prozesses unangegriffen geblieben.

HEFFTER<sup>3</sup> mischte, um von der Anthracenmonosulfosäure  $C_{14}H_9-SO_3H$  zur Anthracensulfinensäure  $C_{14}H_9-SO_2H$  zu kommen, Sulfochlorid, Natriumsulfitlösung und Natronlauge, die im Verlaufe der Reaktion nach und nach beigelegt wird, entsprechend der Gleichung



am Rückflusskühler, bis das teilweise am Boden befindliche Sulfochlorid nahezu farblos geworden war. Nach starker Verdünnung wird die Flüssigkeit nebst dem Bodensatz zum Sieden erhitzt und filtriert. Das noch warme Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und sammelt nach vollständigem Abkühlen die entstandene gelblich-weiße flockige Ausscheidung auf dem Filter. Durch Waschen mit kaltem Wasser und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wird die Sulfinensäure analysenrein.

Der Ersatz des Chloratoms in den Chloriden der Karbonsäuren, wie z. B. des Benzoylchlorids  $C_6H_5-C<\begin{smallmatrix} O \\ Cl \end{smallmatrix}$  durch Wasserstoff würde zum Aldehyd  $C_6H_5-C<\begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix}$  führen. Wenn wir auch im Vorgehenden manches Verfahren erwähnt haben, das zur Not zur Überführung einzelner Karbonsäuren in Aldehyde brauchbar ist, so würde das Auffinden einer Methode hierfür, die gute Ausbeute giebt, gerade so wünschenswert sein, wie sie es bei den Sulfosäuren gewesen ist. Würden ja dadurch sehr viele Aldehyde, die jetzt kaum oder überhaupt nicht zu erhalten sind, zugänglich werden, da die Zwischenreaktion der Überführung der Säuren in ihr Chlorid mittels Phosphor-pentachlorid meist fast oder geradezu quantitativ verläuft.

## c) Natriumbisulfit.

Daß Natriumbisulfit die glatte Reduktion des Nitrobenzaldehyds durch alkalisch gemachte Eisenlösung erst ermöglicht, erfuhren wir Seite 963.

Natriumbisulfit bietet sonst im allgemeinen keine großen Vorzüge vor

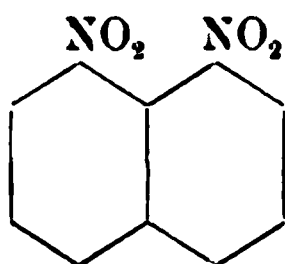
<sup>1</sup> B. 3. 965. — <sup>2</sup> Ann. 278. 239. — <sup>3</sup> B. 28. 2263.

uktionsmitteln, und findet deshalb für alleinige Reduktions-  
große Verwendung. Es reduziert aber im Gegensatz zur freien  
säure und dem neutralen Natriumsulfit die Nitrogruppe und zwar  
den Mitteln, mit denen man die eine von zwei Nitrogruppen zu  
ermag. Gewiss kennt man hierfür eine ganze Anzahl von Mitteln,  
manchmal seine besonderen Vorzüge haben mag, sollte man  
ander Patentangabe<sup>1</sup> schließen können.

olge ist die Überführung von Dinitroanthrachinon in Nitroamido-  
mit Schwierigkeiten verbunden. Sie geschieht daher am besten  
1 kg Dinitroanthrachinon in 6—12 kg technische Natriumbisulfit-  
löst, und das Gemenge während 2—5 Stunden unter Druck auf  
erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wird hernach durch Um-  
n gereinigt. Sehr präzise kann man die vorstehenden Angaben  
finden.

seine Anwendung als Reduktionsmittel öfters unter bestimmten  
ngen höchst wertvoll erscheinen läßt, ist seine Eigenschaft,  
r Reduktion gleichzeitig auf die entstehenden Amido-  
alfierend zu wirken. Man kommt so mit seiner Hilfe von  
itroderivaten direkt zu Amidosulfosäuren, ja von Nitrosulfosäuren  
alsäuren, die eine Sulfogruppe mehr als die Ausgangssulfosäure  
Ausführliches hierüber und wie es auch ohne gleichzeitige Re-  
i Körpern, die keine Nitrogruppen enthalten, zur Gewinnung von  
dient, erfahren wir im Abschnitt „Sulfonieren“.

man z. B. 20 kg feingemahlenes Perinitronaphtalin



; 40 prozentiger Natriumbisulfitlösung in offenen oder geschlossenen  
bis sämtliches Dinitronaphtalin gelöst ist, so liefert die nunmehr  
färbte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die entstandene

iamintrisulfosäure  $C_{10}H_3 \begin{matrix} (NH_2)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_3H \\ \diagdown \quad \diagup \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}$  in Form ihres sauren Natrium-

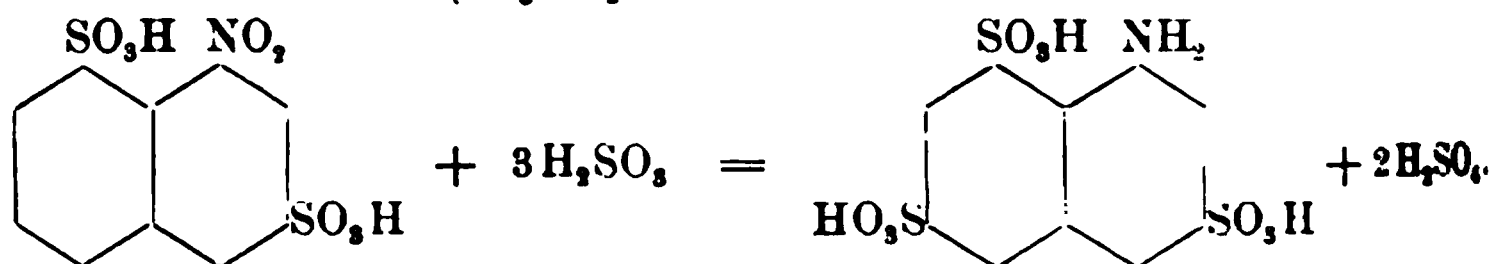
erwendet man statt der rein wässerigen eine alkoholisch-wässrige  
ist der Verlauf weniger glatt. Der Grund wird wohl der sein,  
der alkoholisch-wässrigen Lösung halbgelöste Dinitronaphtalin  
eit leichter angreifbaren Form nicht allein in diese eine Trisulfo-  
geführt wird. Es will mir daher nicht ausgeschlossen erscheinen,  
die Abänderung des Lösungsmittels den Erfolg der Reaktion  
n bei alkoholisch-wässrigen Lösungen von bestimmter Stärke iso-  
säuren wird erhalten können.

Teitersulfonierung von Nitrosulfosäuren in Form ihres Reduktions-  
sehen wir auch aus folgendem. Löst man 50 kg des Natriumsalzes

.-P. 78772.



der  $\alpha_1$ -Nitro- $\alpha_4\beta_2$ -Naphtalindisulfosäure  $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ (SO_3H)_2 \end{smallmatrix}$  in 500 Litern heißem Wasser und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von 75 kg Natriumbisulfit, so färbt sich die Flüssigkeit tief orange-gelb. Man erwärmt, bis diese Färbung in Hellgelb übergegangen ist, übersättigt hierauf stark mit Salzsäure, und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten, wobei — eventuell nach weiterem Einengen — das in Lösung schwer lösliche saure Natriumsalz der  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_4\beta_2$ -disulfosäure auskristallisiert. Nach dem Trocknen bei  $120^\circ$  hat es die Zusammensetzung  $C_{10}H_4\begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown \\ SO_3H \\ \diagup \\ (SO_3Na)_2 \end{smallmatrix}$ .



Erwärmt man 10 kg einer 20prozentigen p-Dinitroanthrarufin  $C_{14}H_8O_2 \cdot (OH)_2 \cdot (NO_2)_2$  mit 50 kg Natriumbisulfitlösung von  $40^\circ$  B. so auf dem Wasserbade, bis kein unverändertes p-Dinitroanthrarufin mehr zuweisen ist, verdünnt hierauf mit 200 Litern heißem Wasser, filtriert, setzt zum Filtrat Kochsalz, so scheidet sich die Diamidodioxyanthrachindisulfosäure  $C_{14}H_2O_2 \cdot (OH)_2 \cdot (NH_2)_2 \cdot (SO_3H)_2$  in Form ihres Natriumsalzes aus. Geht man bei diesem Verfahren vom p-Dinitrochrysazin aus, so kann man zur Diamidochrysazindisulfosäure. Während die Stellung der Hydroxylgruppen im Anthrarufin 1,5 ist, ist sie im Chrysazin 1,6, was also gerade diese beiden Nitrobioxyanthrachinone sich für diesen Prozeß eignen.

### Traubenzucker.

Mit Traubenzucker oder Milchsüßholz reduziert man so, daß man in alkalischen Lösungen eine etwa zehnprozentige Lösung von ihnen setzt und zum Kochen erhitzt. Er wird vielfach zur Reduktion von Farbstoffen und anderen Verbindungen verwendet.

VOHL<sup>2</sup> kam mit seiner Hilfe so vom Nitrobenzol zum Anilin, indem er ersteres zu einer Lösung von Traubenzucker in starker Kalilauge setzte und das Produkt, um eine vollkommenere Umwandlung zu erzielen, mehrfach über Wasserdampfstrom über diese Mischung abdestillierte.

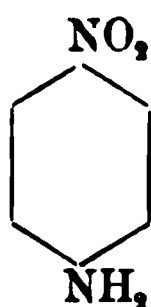
Seine technische Verwendung, die hinsichtlich der die Azokörper betreffenden Angaben auch großes theoretisches Interesse bietet, da sie eine neue Klasse derselben zugänglich gemacht hat, ersehen wir aus folgendem.

Zur Reduktion von Nitroalizarinblau<sup>3</sup> wird 1 Teil von ihm in 50 Teilen Wasser suspendiert, mit  $2\frac{1}{2}$  Teilen 35prozentiger Natronlauge und 5 Teilen Traubenzucker versetzt, und auf  $70-80^\circ$  erwärmt, bis eine mit Salzsäure versetzte Probe nach dem Abfiltrieren und Auswaschen sich rein blau färbt. Ist dies der Fall, so säuert man die Masse an, filtriert die entstandene Amidoverbindung ab und wäscht gut aus.

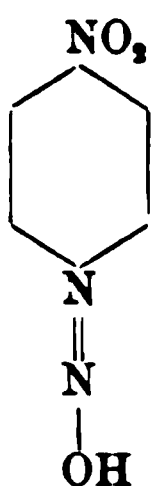
<sup>1</sup> D. R.-P. 103395. — <sup>2</sup> J. B. 1863. 410. — <sup>3</sup> D. R.-P. 59190.



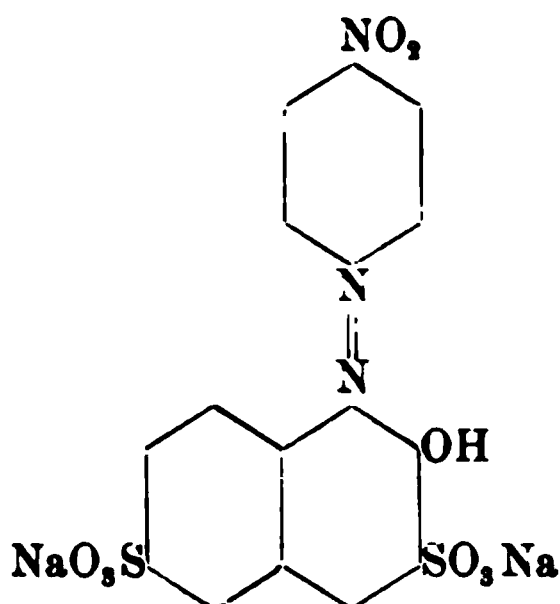
Azofarbstoffe in alkalischer Lösung zu reduzieren, so werden nâls zerstört. Wenn aber der Azofarbstoff von einem Nitro ist es möglich, zu bestimmten Reduktionsstufen zu kommen. MER<sup>1</sup> zum p-Azoanilin, indem er zunächst p-Nitranilin



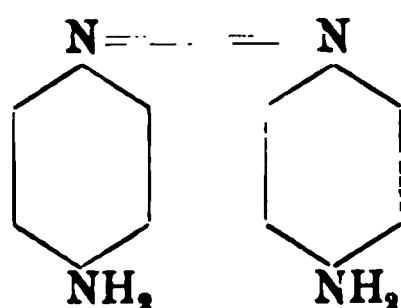
ie Diazoverbindung



ulfosäure<sup>2</sup> paart. Von dem so erhaltenen roten Azofarbstoff



a 1000 Litern Wasser unter Zugabe von 100 Litern Natron-B. gelöst, worauf die Mischung auf 50° erwärmt, 30 kg on 75% Reingehalt zugesetzt und das ganze vier Stunden eratur gehalten wird. Nun wird weiter auf 80—100° er- n nach und nach noch 50 kg Traubenzucker eingetragen. e Lösung entfärbt sich rasch, wird braun, und es scheidet



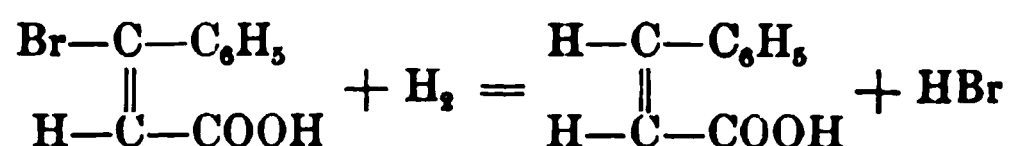
ab, das auf einem Filter gesammelt wird. Durch Auflösen in Säure und nochmaliges Fällen mit Natronlauge wird es gereinigt.

### Zink.

Um dem Zink eine möglichst große Oberfläche zu geben, läßt man im geschmolzenen Zustande, direkt aus der Flamme des Gasgebläses einzelnen Tropfen auf einen untergestellten Thonteller fallen und zerbricht die so erhaltene Folie. Zur Erhöhung seiner Wirksamkeit verkupfert oder verplatinirt man es. Man kann mit Zink in neutralen, alkalischen oder sauren Lösungen arbeiten.

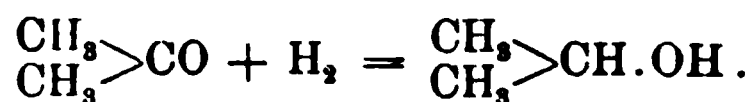
#### a) Alkoholische Flüssigkeiten und neutrale Salzlösungen

Eine nicht leichte Aufgabe ist es, aus Molekülen mit mehrfachen Bindungen ein Halogenatom herauszunehmen zu sollen, ohne daß gleich Wasserstoffaddition stattfindet. Dieses gelang aber LIEBERMANN und SCHMIDT, indem sie das Phenylpropionssäurehydrobromid, also eine Bromzimtsäure



mit ihrem doppelten Gewicht Zinkfeile und ihrem zehnfachen an absoluten Alkohol 3—4 Stunden am Rückflusskühler kochten. Mittels des Verfahrens läßt sich auch die  $\beta$ -Bromzimtsäure und, wenn auch schwerer, die  $\alpha$ -Bromzimtsäure resubstituieren, also auf ihre entsprechende Zimtsäure zurückführen. Um die aus der Resubstitution des Phenylpropionssäurehydrobromids entstandene Säure zu gewinnen, wurde die vom Zink gossene alkoholische Lösung, welche die Säure zum Teil als Zinksalz enthält, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol an einem Wasserbade vollständig verjagt. Hierauf wurde die organische Säure mit Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung aller Salzsäure mit Wasser gut durchgeschüttelt. Abdestillieren des Äthers blieb eine ölige Säure zurück, die alsbald krystallinisch erstarrte, und bromfrei war.

Viele Ammonium- und Aminsalze entwickeln in Gegenwart von Zink und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, aber besser noch bei 40° und höher, aus Wasser Wasserstoffgas. Daher gelang es LORIN<sup>2</sup> Aceton in Isopropylalkohol umzuwandeln,



indem er es zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Ammonium und in diese Zink und Eisen gab. Die Theorie des Verfahrens wird durch die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin mittels Eisen und schon in geringen Mengen Salzsäure (siehe Seite 956) entsprechen. LEYKAU

<sup>1</sup> B. 25. 950. — <sup>2</sup> Ann. 139. 374. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 1. 19. 124.

Die Lösung von Kupfervitriol in 3 Teilen Wasser, nachdem sie beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge entwickelt. In wie vorzüglicher Weise verkupfertes Zink<sup>1</sup> als Reduktionsmittel verwendbar ist, ersehen wir daraus, daß GLADSTONE<sup>2</sup> nach folgendem Verfahren über 99<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Theorie an Jodmethyl erhielten.

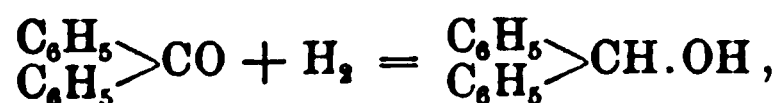


Zink wird etwa viermal mit einer 2 prozentigen Kupferlösung versetzt und jedesmal bis zur Entfärbung der Lösung in ihrem gut ausgewaschenen und mit Alkohol benetzten Verdampfer ein 600 ccm fassender Kolben und ein darauf sitzendes, 13 cm weites, als Kühlrohr dienendes Rohr gefüllt. Der Verdampfer wird mit dem Kolben verbindende zweite Durchbohrung einen Tropftrichter, durch welchen gemischte Jodmethyl eingebracht wird, während in einem des aufsteigenden Kühlers abschließenden Stopfen aufser Verdampfer ein zweiter Tropftrichter steckt, durch den zuweilen Zersetzung des Kupferzinks nachgegeben werden kann. 45 g Jodmethyl im Laufe von noch nicht 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden 7 Liter Grubengas. Später hat WEIGTH empfohlen, das entweichende Grubengas durch eine ölligen Befreiung von Jodmethyl noch nachträglich wiederum leiten, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink Kupferzink begegnen wir noch Seite 1039 wieder.

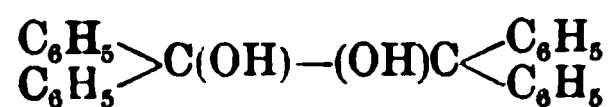
#### b) Alkalische Lösungen.

Man kann kommen wässerige und alkoholische Kalilauge oder

WENNEN<sup>3</sup> eignet sich die letztere Form speziell für die Reduktion aromatischen Ketonen zu Alkoholen. Benzophenon geht, auf, z. B. in Diphenylkarbinol über,



Essigsäure und Zink Benzopinakon



alkalischen Lösungen kann man das Zink mit Kohlensäure

#### c) Saure Lösungen.

Man wird häufig Salzsäure verwendet. Doch ist darauf hinzuweisen, daß bei der Reduktion öfters die Bildung chlorierter Amine aus Ammoniumsalzen beobachtet wird. (Dasselbe gilt von der Anwen-

dung von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure wie gleich bemerkt sei.) Die Erscheinung ist wohl am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daß intermediär gewisse Mengen von aromatischen Hydroxylaminen entstehen, welche letztere setzen sich, wie BAMBERGER<sup>1</sup> gezeigt hat, unter dem Einfluß des Essigsäure resp. Chlorwasserstoffs zu p-halogenisierten Aminen um. So wird aus Nitrobenzol neben Anilin etwas p-Chloranilin erhalten; aus m-Nitrotoluol entsteht das o-Chlor-m-toluidin  $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{Cl} = 1:3:6$ ; aus o-Nitrotoluol und essigsaurer Zinnchlorürlösung gewannen GABRIEL und STETZNER<sup>2</sup> gewisse Mengen einer chlorhaltigen Base, die wohl Chlor-o-toluidin  $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{Cl} = 1:2:5$  ist; aus Nitro-p-xylol entsteht unter ähnlichen Bedingungen das Chlor-p-xylol  $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{Cl} = 1:4:2:5$  u. s. w.

Bei derartigen Umsetzungen kann das Halogen unter Umständen jedoch eine andere als die Parastellung zur Amidogruppe einnehmen, z. B. die Orthostellung, wenn die Parastelle besetzt ist. So bildet sich 2-Chlor-4-Bromanilin bei der Reduktion des p-Bromnitrobenzols mit Zinn und Salzsäure. Übrigens scheint auch die Natur des in Parastellung zur Amidogruppe befindlichen Substituenten einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion auszuüben; denn nach der Reduktion des p-Nitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure fanden GABRIEL und STETZNER nur Spuren Halogen in der entstandenen reduzierten Aminbase. Man wird deshalb diese Reduktionsmethode in derartigen Fällen vermeiden, wird Essigsäure zum Ansäuern nehmen u. s. w.

Schon GIRARD<sup>3</sup> führte mittels Zink und Salzsäure Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  in Trimethylensulfid  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  über. Jetzt giebt man meist zu der betreffenden Lösung das Metall und setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure zu. BISCHOFF<sup>4</sup> löste z. B. 5 g o-Nitrobenzoylmalonsäureester in 50 g absoluten Alkohol, gab in die erkaltete Lösung 14,7 g gereinigte Zinkblechschmelze, stellte das Ganze in Eis und leitete nunmehr einen Strom von trockenem salzsaurem Gas durch.

PALMER<sup>5</sup> kam durch Reduktion des Kakodylchlorids  $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}$  auf bis dahin unbekannten Dimethylarsin,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ , indem er granuliertes Zink, welches etwas platinirt war, mit starkem Alkohol überschichtete und soviel Salzsäure hinzufügte, daß ein mäßig schneller Strom von Wasserstoff sich entwickelte. Darauf wurde aus einem Tropftrichter eine Mischung von Kakodylchlorid, Salzsäure und Alkohol, jedesmal nur in geringer Menge, zugegeben. Sogleich beginnt eine Reaktion, und mit dem überschüssigen Wasserstoff entweicht eine beträchtliche Menge des Reduktionsprodukts. Nach dem Waschen des Gasgemenges durch Hindurchleiten desselben durch Wasser, welches sich in zwei U-Röhren befand, und darauffolgendes Trocknen durch Passieren einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre ward das Produkt in ein Gefäß geleitet, welches in eine Mischung von Eis und Salz getaucht war. Das Dimethylarsin kondensiert sich, während der Wasserstoff, der noch etwas nicht kondensiertes Produkt enthält, hindurchgeht und über Wasser aufgefangen wird.

Arbeitet man mit Zink in essigsaurer Lösung, so bietet das den Vorteil vor Anwendung der Mineralsäuren, daß das Metall schließlich durch Schwefel

<sup>1</sup> B. 28. 251. — <sup>2</sup> B. 29. 307. — <sup>3</sup> Ann. 100. 306. — <sup>4</sup> Ann. 251. 305.

<sup>5</sup> B. 27. 1378.

gefällt werden kann. Dazu ist zu bemerken, daß, falls man mineralsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen will, man Natriumacetat zur Lösung zu setzen braucht, bis sie essig-Weiter soll nach LANGE<sup>1</sup> Schwefelwasserstoff aber Zink auch sauren Lösungen ausfällen, wenn man ihnen so viel von einem Salz wie Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Thonerdesulfat zusetzt, mindestens die Hälfte des in Lösung befindlichen Zinksalzes beträgt. der beiden ersten Salze könnte darauf beruhen, daß sich beim Zinks saures Natrium- oder Kaliumsulfat bilden, welche nicht sind, Schwefelzink gelöst zu halten. Die Wirkung des Alu- erscheint ziemlich unerklärlich.

suspendierte 30 g Berberinsulfat in 800 ccm Wasser, gab 80 ccm ccm konzentrierte Schwefelsäure und reichlich Zink zu, bis die Wasserbade erhitzte Mischung klar geworden war, wozu eine besserstoffentwicklung nötig ist. Das Filtrat wurde sodann, um eiben der Zinksalze zu erzielen, mit starkem Ammoniak unterersetzt, worauf sich das Hydroberberin ausschied. Es wurde nach in Chloroform gelöst, aus dem es nach dem Überschichten auskristallisierte.

### Zinkamalgam.

RGER und KNECHT<sup>3</sup> haben im Zinkamalgam in Gegenwart von alfat ein erfolgreich anwendbares Mittel zur Umwandlung von ungen in Hydroxylaminverbindungen gefunden. Die Art des giebt sich aus folgendem:

trobenzol in 50 ccm Alkohol von 95 % befindlich, wurden mit g von 12 g käuflichem Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, dann prozentigem Zinkamalgam versetzt und zwei Stunden kräftig durchindem man durch zeitweises Einstellen in Eiswasser dafür sorgte, operatur nicht viel über 5° stieg. Die von dem mit verdünntem gewaschenen Zinkhydroxydschlamm rasch abgesaugte Flüssigkeit durch flottes Abdestillieren von Alkohol befreit, nach dem Er-Kochsalz versetzt und ausgeäthert; als Ätherrückstand hinterbleibt roxylamin



a dem Abwaschen mit etwas Petroläther so rein ist, daß es nicht iert zu werden braucht. Ausbeute 3,8 g.

ur Überführung von Para- und Metabromnitrobenzol in die ent-Hydroxylamine haben sich Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, illen durch Erwärmen unterstützt, als vorteilhaft erwiesen; zur von p-Chlorphenylhydroxylamin ist es ebenfalls empfehlenswert.

### Zinkstaub.

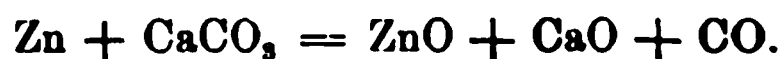
nkstaub wird bei der Darstellung des Zinks im großen erhalten, in den eisernen Vorlagen, in welche das Zink aus Muffeln oder

Röhren destilliert, zuerst eine staubförmige Masse, eben der Zinkstaub, sammelt, der ein Gemenge von fein verteiltem Zink mit 10—20% Zinkhydrid ist und häufig Cadmium enthält. Auch muß er ein wenig Zinkhydrid enthalten, welches letztere die Quelle für den Wasserstoff hergibt, wenn man durch Erhitzen mit ihm Reduktionen, bei denen gleichzeitig Wasserstoffaddition eintritt, ausführt.

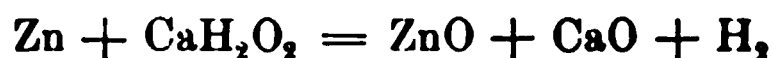
Seine Qualität schwankt sehr, was bei seiner Darstellungsweise nicht wunder nehmen kann. BAMBERGER<sup>1</sup> äußert sich hierüber gelegentlich über die Darstellung von Phenylhydroxylamin mit seiner Hilfe, daß es bei der Darstellung natürlich in erster Linie auf den Gehalt an Zink ankommt. Derjenige, von welchem er eine Ausbeute von 57% des genannten Körpers aus Nitrobenzol erzielte, enthielt — wie die Messung des äquivalenten Wasserstoffvolumens im LUNGESchen Nitrometer ergab — 66,9%. Aber auch die physikalische Beschaffenheit des Zinkstaubs ist von großer Bedeutung. Er machte die merkwürdige Erfahrung, daß eine andere Sorte Zinkstaub von fast gleichem Metallgehalt (67,3%), genau in der gleichen Weise angewandt, keine Spur von Phenylhydroxylamin, sondern nur Anilin lieferte. Diese enormen Unterschiede (0 und 57% der theoretischen Ausbeute) beruhen vielleicht darauf, daß eine Sorte Zinkstaub größtenteils molekularen und daher unwirksamen Wasserstoff entwickelt. Ähnliche Erfahrungen sind von uns auch schon bezüglich des Natriumamalgams (siehe Seite 988) mitgeteilt worden. Jedenfalls geht daraus hervor, daß man bei der Darstellung empfindlicher Körper mit Zinkstaub die Qualität desselben nicht außer Acht lassen darf, also, wenn die Ausbeuten schlecht sind, diese sich durch Verwendung einer anderen Zinkstaubsorte vielleicht verbessern lassen.

Der Zinkstaub hat außerordentlich stark reduzierende Eigenschaften. Er reduziert sogar Kohlensäure unter entsprechenden Bedingungen zu Kohlenoxyd.

Mengt man nämlich ein Molekül Zinkstaub mit einem Molekül Calciumkarbonat (Kreide), so erhält man, wenn man das Gemisch im Verbrennungrohr mäßig erhitzt, die nahezu theoretische Menge reines Kohlenoxyd.



20 g Zinkstaub mit 30 g  $\text{CaCO}_3$  ergaben so 6820 ccm Kohlenoxyd, die theoretisch entwickelte Menge hätte 6860 ccm betragen müssen. Das Kohlenoxyd ist fast chemisch rein. Damit ist eine Methode gegeben, um bei hoher Temperatur Kohlenoxyd in statu nascendi auf Substanzen wirken zu lassen. Das Verfahren ist zu diesem Zwecke noch nicht benutzt worden. Weit mehr kann man auch Wasserstoff mittels Zinkstaub bei sehr hoher Temperatur in statu nascendi zur Wirkung bringen, was wohl von größerem Wert sein kann, aber ebenfalls noch nicht experimentell geprüft ist. Wird Zinkstaub nämlich mit Kalkhydrat, das durch Befeuchten des Kalks mit wenig Wasser, Absieben und Trocknen bei 100° erhalten wird, gemengt und ebenfalls in einem Verbrennungrohr im Verbrennungsofen von hinten fort schreitend mäßig erhitzt, so erhält man nach der Formel



eine regelmäßige Entwicklung von sehr reinem Wasserstoff.

<sup>1</sup> B. 27. 1548.

chte deshalb annehmen, daß man, wenn man Kalk von der Beschaffenheit bei Zinkstaubdestillationen in Fällen, in denen es t, zumischt, leicht bessere Ausbeuten erhalten wird.

danken v. BAeyer die Einführung dieses wichtigen Reduktions-ies speziell zur Reduktion aromatischer Verbindungen verwendet, m zugehörigen Kohlenwasserstoff reduziert. Mit seiner Hilfe ekanntlich zuerst GRÄBE und LIEBERMANN<sup>1</sup> das Alizarin zum ie wir gleich weiterhin finden, worauf sie die Darstellung des rapprotes, ausgehend von diesem im Teer reichlich vorkommen-asserstoffe, durchführten, welche Entdeckung bekanntlich einen der Entwicklung der chemischen Industrie bedeutet.

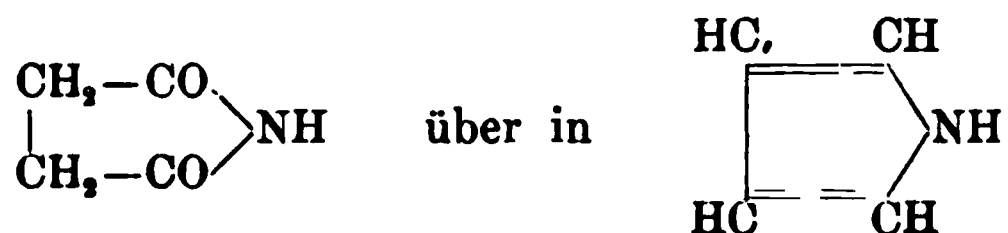
wendung des Zinkstaubs ist eine sehr mannigfaltige. Man destil- i die zu reduzierenden Verbindungen oder erhitzt sie mit ihm rohr. Man behandelt sie in neutralen Lösungen mit ihm. Hier Wirkungsweise durch Zusatz mancher Salze bereits durchaus iter arbeitet man mit ihm in alkalischen und sauren Flüssigkeiten. etzen in Flüssigkeiten ohne Anwendung eines Schüttelapparates i, thut man gut, einen indifferenten Gasstrom durchzuleiten.

#### ) Trockene Destillation und Einschlufrohr.

ionen mit Zinkstaub führt man stets mit einem großen Über- hm aus. Am besten destilliert man aus Röhren von schwer Glase, die im Verbrennungsofen liegen, unter gleichzeitigem on Wasserstoff. Sollte die Einwirkung gar zu heftig sein, so rockenen Sand zu.

und LIEBERMANN<sup>2</sup> mischten das Alizarin mit sehr viel Zinkstaub i das Gemenge in ein einseitig geschlossenes Verbrennungs- legten sie eine einige Zoll lange Schicht Zinkstaub vor, und ca. einen halben Fuß der Röhre frei. Nachdem durch Klopfen enge Rinne hergestellt war, wurde erst der unvermischte Zink- wachen Rotglut und dann nach und nach das Gemisch erhitzt. kalt gehaltenen Teil der Röhre setzten sich dann teils Krystall- s ein bald erstarrendes Öl ab, das sich nach dem Umkrystalli- ls als Anthracen erwies.

er Hilfe sind auch auf diesem Wege höchst wertvolle Übergänge haltigen Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu stickstoff- förmigen Atomkomplexen durchgeführt worden. So geht nach das Imid der Bernsteinsäure

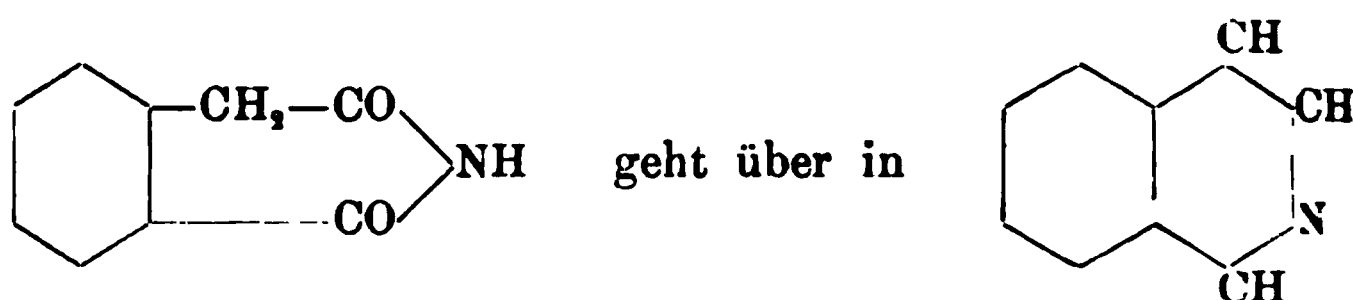


ringförmigen Atomkomplex Pyrrol, wenn man es mit Zinkstaub ls dann LEBLANC im Anschluß hieran, Homophtalimid, welches

1. — <sup>2</sup> Ann. Suppl. 7. 297. — <sup>3</sup> B. 13. 1047.



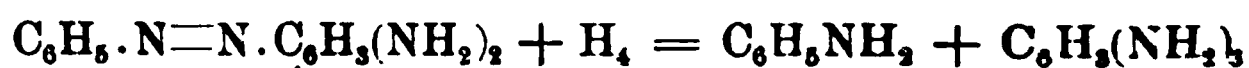
sich vom Bernsteinsäureimid nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_4$  vorhanden ist, erhielt er Isochinolin



Der trockenen Destillation mit ihrer kaum zu vermeidenden Überhitzung sehr nahe steht die sehr gemilderte und vielleicht an ihrer Stelle oft empfehlende Art, in der SEMMLER mit seiner Hilfe des Linalool  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  und Linaloolen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  reduzierte. Er hatte schon Linalool mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol reduziert, und einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  das Linaloolen erhalten, doch besser gelang ihm die Sauerstoff-Entziehung auf folgende Weise. 20 Einschmelzröhren wurden mit etwa 150 g Linalool und Zinkstaub in gleichen Gewichtsmengen  $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden auf  $220$ — $230^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation mit Wasser unterworfen, das Destillat abgehoben und mit metallischem Natrium am Rückflußkühler mehrere Stunden gekocht. Destilliert man von neuem, so geht das Ganze jetzt bei  $165$ — $168^\circ$  über.

#### b) In Gegenwart von Wasser und Alkohol.

Schon MILLER<sup>1</sup> empfahl seine Verwendung zur Ausführung von Reduktionen in wässrigen Flüssigkeiten, weil sie in manchen Fällen ohne Anwendung von Säuren ebenso gut wie sonst in deren Gegenwart von statten gehen, und in diesem Falle ohne Bildung von Zinksalzen (?) verlaufen, welche die Untersuchung der Reduktionsprodukte erschweren können. Er spezialisierte sich auf Azofarbstoffe nach diesem Verfahren. Sie zerfallen bei dieser Reduktion unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Komponenten als Amidverbindungen. So giebt Chrysoidin



bei der Reduktion Anilin und Triamidobenzol.

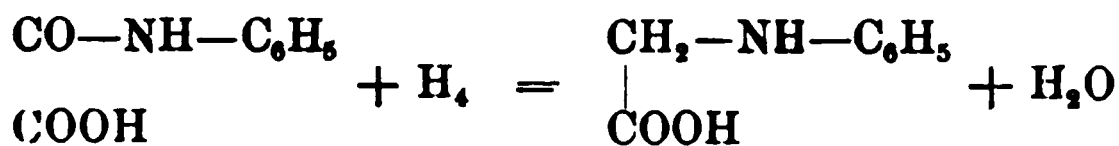
Wir haben schon Seite 994 die neuere Methode TAFELS für diesen Zweck, die allgemeinerer Anwendung fähig und zuverlässiger zum Ziele führt, kennen gelernt.

Um vom Nitrobenzol zum Phenylhydroxylamin zu kommen, werden nach BAMBERGER<sup>2</sup> 10 g Nitrobenzol mit 500 g siedendem Wasser übergossen und auf einmal mit 75 g Zinkstaub, dessen Beschaffenheit also von größter Wichtigkeit ist (siehe Seite 1032), versetzt, welcher ein momentan eintretendes, starkes Aufwallen bewirkt. Man erhält die Flüssigkeit  $\frac{3}{4}$  Stunden in gelindem Sieden; das Nitrobenzol ist alsdann vollständig verschwunden. Die kochende Lösung wird sofort vom Zinkstaub abgesaugt, schnell abgekühlt, und zwar zum Schluß zweckmäßig mit Eiswasser, und mit Kochsalz gesättigt;

<sup>1</sup> B. 13. 269. — <sup>2</sup> B. 27. 1549.

setzt sich bereits ein beträchtlicher Teil des Phenylhydroxylamins in Krystallflocken ab. Ausbeute bis 57% der Theorie.

löst 10 Teile Phenylaminosäure in 200 Teilen siedendem Wasser nach dem Abkühlen auf 50° mit 30—40 Teilen Zinkstaub. Die Lösung wird 3—4 Tage auf der angegebenen Temperatur gehalten, die Lösung des Zinksalzes des Phenylglykokolls



griffenen Zinkstaub abgossen, das gelöste Zink durch Schwefel ausgefällt, worauf aus dem stark eingengten Filtrat Phenylamin krystallisiert.

dieses eine Reaktion von allgemeiner Anwendbarkeit sei, würde sie also den Ersatz des doppelt gebundenen Kohlenatoms der Karboxylgruppe über ein Amidderivat hin- und zwei Wasserstoffatome ermöglichen.

Verwendbarkeit des Verfahrens zum Dehalogenisieren ersehen wir aus der Mitteilung E. FISCHERS.<sup>2</sup> Um vom Dijodpurin zum Purin zu übergehen, wird 1 Teil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin in 900 Teilen heißem Wasser gelöst und mit 6 Teilen Zinkstaub eine Stunde am Rückflusskühler geschüttelt. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften Wasserstrom durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die Wärme zu erhalten und andererseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern.

Bei dieser Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zinkverbindung ausgefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink enthält. Die Operation erleichtert die Isolierung der Verbindung, denn es genügt, die Mischung abzufiltrieren, mit ungefähr der fünffachen Menge Wasser auf ein Wasserbad zu erhitzen und  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt, und die filtrierte Flüssigkeit enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim Abdampfen im Vakuum bleibt es als nahezu farblose Masse in einer Ausbeute von 65% der Theorie zurück.

TRÖGER<sup>3</sup> hatte zur Darstellung von Sulfinsäuren die Chloranhydride der Sulfinsäuren in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt (siehe oben). Er führt die Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach H. H. H. SING und TRÖGER<sup>4</sup> weit schneller zum Ziele. Man trägt dazu das Naphtalinsulfochlorid langsam in den in einem geräumigen Kolben mit Wasser und anfangs gelinde erwärmten dünnen Brei aus Alkohol und Wasser ein, und erhält die Masse allmählich durch jeweiligen Alkoholzusatz in der gehörigen Konsistenz. Nachdem das Reaktionsprodukt anhaltend mit einem Überschuss einer Sodaaqueouslösung im Wasserbade behandelt hat, filtriert man und dampft zur Trockne. Ihm entzieht siedender Alkohol alsdann mit Leichtigkeitsaether das Natriumsalz sowohl der  $\alpha$ - wie der  $\beta$ -Säure.

<sup>1</sup> -P. 64909. — <sup>2</sup> B. 31. 2564. — <sup>3</sup> B. 9. 1501.  
<sup>4</sup> Ch. 2. 47. 95.

## c) In Gegenwart von Salzlösungen.

Über die Reduktionswirkung des Zinkstaubes in gewissen Salzlösungen sind wir durch drei Patente genauer unterrichtet. Sie sind einmal wieder ein Beweis dafür, wie an und für sich gute Methoden erst durch die Mitarbeiterschaft vieler auf ihren Höhepunkt gebracht werden. Die theoretischen Vorstellungen, auf die hin die beiden ersten Arbeitsweisen entstanden sind, werden aber immer ihren anregenden Wert behalten. Sie zeigen weiter, daß das für die Darstellung von aromatischen Hydroxylaminderivaten wohl nicht mehr zu übertreffende Verfahren, welches sich aus den beiden ersten entwickelt hat, kein Zufallsergebnis, sondern der Erfolg wohl überlegten Arbeitens ist.

Zur Darstellung des Azoxybenzols war es üblich, Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydroxyd zu behandeln. Dieser Methode haftet der Übelstand an, daß durch die Bildung sogenannter Metallimidverbindungen ein großer Teil des Nitrobenzols verloren geht. Da deren Bildung zweifellos der Verwendung von Alkalihydroxyd zuzuschreiben ist, so versuchte DECHEND das letztere durch indifferente Salze zu ersetzen. Da der Alkohol aber mit Hilfe von Salzlösungen Nitrobenzol nicht zu reduzieren vermag, ersetzte er ihn wiederum durch Zinkstaub. Dieses Reagens bildet, wie damals schon bekannt war, mit konzentrierter Alkalilauge aus Nitrobenzol Hydrazobenzol. Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, erzeugt dagegen durch Vermittelung wässriger Salzlösungen, wie nunmehr DECHEND zeigte, aus Nitrobenzol leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin.

DECHEND<sup>1</sup> verfährt hierbei derart, daß er entweder das Gemenge des Nitrobenzols mit der wässrigen Salzlösung bis auf den Siedepunkt der letzteren erhitzt, und dann den Zinkstaub nach und nach einträgt, oder das Nitrobenzol wird zuerst erwärmt und darauf allmählich ein Brei von Zinkstaub und Salzlösung zugegeben. Drittens läßt sich die Reduktion des Nitrobenzols auch durch gleichzeitiges Erhitzen der drei Reagentien bewerkstelligen. Ein Zusatz von Alkohol und anderen Lösungsmitteln des Nitrobenzols erleichtert zwar den Eintritt der Reaktion, ist aber kein unbedingtes Erfordernis. Am besten bewährte sich ihm eine Lösung von Chlorcalcium, wenn auch andere Salze, wie Magnesiumchlorid, Kaliumkarbonat, Kaliumacetat u. s. w. ebenfalls verwendbar sind.

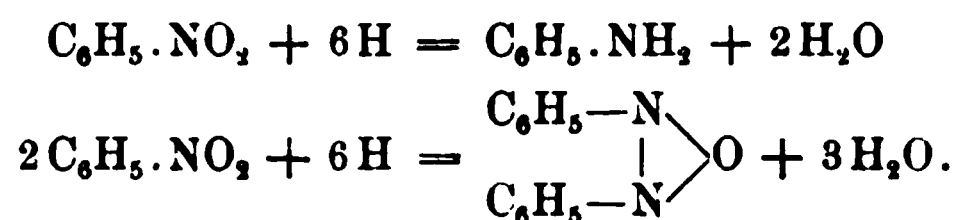
Die Quantität des aufgelösten Salzes spielt bezüglich der Reduktion insofern eine Rolle, als mit seiner Vermehrung eine Zunahme der Wirkungsfähigkeit des Zinkstaubes zu beobachten ist. So funktionieren Lösungen von Calciumchlorid, Kaliumkarbonat, Natriumchlorid besonders gut, wenn ihre Siedetemperaturen zwischen 103 und 115°, bzw. 101 und 130°, bzw. 104 und 110° liegen.

In gleicher Weise wie Nitrobenzol lassen sich nach DECHEND alle daraufhin von ihm geprüften Nitroverbindungen leicht reduzieren, z. B. o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, p-Nitrobenzylchlorid, Dinitrobenzol, Pikrinsäure u. a. m.

Auch ist zu erwähnen, daß eine Zugabe selbst bedeutender Mengen von Eisen zum Zinkstaub die beregten Reaktionen nicht beeinträchtigt.

<sup>1</sup> D. R.-P. 43230.

aktische Ausführung des Verfahrens beim Nitrobenzol z. B. gedanach etwa so: 100 kg Nitrobenzol werden auf 130° erhitzt fortwährendem Rühren wird eine Mischung von 100 kg einer bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 kg Zinktragen. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach ihrer Beendigung in dem Zinkhydroxyd die Öle durch Alkohol, Benzol oder andere tel. Oder man löst das gebildete Zinkhydroxyd auf, und behält oben geringen Mengen mineralischer Bestandteile im Rückstand. lassen sich dann die Öle durch jedwedes Lösungsmittel leicht Die gebildeten Öle bestehen aus Azoxybenzol und Anilin.



nung voneinander, sowie vom unveränderten Nitrobenzol geschieht stillation und zwar am vorteilhaftesten unter Verwendung eines

Sobald die Temperatur des zurückbleibenden aus Azoxybenzol en Öles 200° beträgt, unterbricht man die Destillation, denn Anilin benzol sind dann übergegangen.

zum Jahre 1893 kannte man als Zwischenglieder zwischen den d Amidoverbindungen nur die verschiedenen Azostufen, in diesem lang es, wie wir aus dem Vorgehenden wissen, zu zeigen, daß droxylaminderivate zu diesen Zwischenstufen gehören. Daß dieses ieren Beobachtern solange entgangen ist, ist auffällig genug.

IL<sup>1</sup> hat nun konstatiert, daß, wenn man irgend eine Nitroverbindung, roäthan, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, die Nitroverbin- les Toluols der Xylole u. s. w., des Naphtalins u. s. w., nitrierte Amido- oder Hydroxylderivate, nitrierte Alkohole, Aldehyde und Ketone, rierter Sulfosäuren und Karbonsäuren u. s. f. mit Wasser und fein-

Metall behandelt, in allen Fällen das Metall zu Hydroxyd oxy- d und die Nitroverbindungen reduziert werden. Diese angeführte e Reaktion hat er zuerst beobachtet. Sie entspricht der Gleichung



also zu den den Nitroverbindungen entsprechenden Hydroxylamin-

Bildung des hierbei auftretenden Hydroxylaminderivats ist leicht zu

Die Flüssigkeit enthält nämlich in allen Fällen schon nach ganz rhitzen eine Substanz, die aus Silbernitrat in schwach saurer, neu- l ammoniakalischer Lösung sofort und in der Kälte reichlich me- Silber abscheidet.

rend einige derartige Hydroxylaminderivate in der Fettreihe schon kannt, aber schwer zugänglich waren, waren sie trotz mannigfacher ender Versuche in der aromatischen Reihe nicht zu erhalten gewesen.

schluß an diese Prinzipien der Methode verfährt WOHL zur Darstellung von Phenylhydroxylamins folgender Art: 100 Teile Nitrobenzol und Calciumchlorid werden in 400 Teilen 60prozentigem Alkohol bei 60°C gelöst, dann werden möglichst rasch 150 Teile Zinkstaub zugegeben, die Reaktion ohne Wärmezufuhr verläuft.

Wohlthaus des Zinkstaubes hat WOHL später<sup>1</sup> darauf hingewiesen,

daß die Wirksamkeit durch Berührung mit elektro-positiven Metallen erhöht wird, wie ja auch das GLADSTONE und TRIBESCHE Zinkstaub ist. Man soll deshalb auch nach WOHL 100 kg Zinkstaub mit Wasser aufschwemmen, daß beim Rühren keine Bodenablagerung entsteht, und eine konzentrierte Lösung von 4 kg Kupfersulfat zufügen, und rühren, bis die Lösung entfärbt ist. Sodann wird dieser Kupferstaub abfiltriert, gewaschen und getrocknet.)

Sodann wird die Lösung mit dem zu reduzierenden Nitrobenzol noch im Wasserbade erwärmt, bis das Auftreten des Anilins beginnt, worauf die Chloralkalireaktion erkannt. Nach dem Filtrieren vom Zinkstaub wird im Vakuum abdestilliert, bis sich zwei Schichten bilden, worauf die Flüssigkeit in Eis gestellt wird. Das ausgeschiedene Phenylhydroxylamin wird abgelaugt, gepreßt, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert.

Zur Darstellung der Metahydroxylaminbenzoesäure löst er 100 Teile Benzoesäures Natrium und 10 Teile Calciumchlorid in 1000 Teilen siedendem Wasser, trägt 75 Teile Zinkstaub ein, und kocht hernach noch einige Stunden, bis der Zinkstaub verbraucht ist. Dann wird abgesaugt. Der neue Niederschlag ist äußerst leicht löslich, und daher ist er kaum als solcher, wohl aber durch seine Benzylidenverbindung zu isolieren. Zu dem Zweck wird an die gekühlte Lösung mehrere Stunden mit Benzaldehyd, überschüssigen Aldehyd mit Äther, und sättigt kalt mit Kochsalz. Sodann geseiht die Masse bald zu einem Krystallbrei von benzylidenbenzoesaurem Natrium.

GOLDSCHMIDT<sup>2</sup> soll es gelingen, fast alles Nitrobenzol zu Phenylamin zu reduzieren und jede Bildung von Anilin zu vermeiden, wenn man sich an die Methode von WOHL in ätherischer Lösung gearbeitet

und löst Nitrobenzol in der zehnfachen Menge Äther, welchem man 100 ccm Wasser zugesetzt hat, fügt überschüssigen Zinkstaub 10 g Calciumchlorid hinzu und erwärmt drei Stunden lang auf 60°C. Man filtriert, läßt den Äther verdunsten und wäscht den Rückstand mit Ligroin.

Abänderung wird sich für manche Arbeiten im Laboratorium sehr eignen.

In mehr folgenden Angaben lehren uns die Gründe, aus denen die Methode zur Darstellung von aromatischen Hydroxylaminderivaten eine solche stellbaren Ansprüche erfüllt. Bei Verwendung von einer siedenden wässerig-alkoholischen Lösung in Gegenwart von Chloralkali die Methode allein im großen brauchbar wäre, liegen nämlich

lien verwendet man in den Laboratorien neben fixem Alkali  
ak. Bei dieser Reduktionsmethode soll Natronlauge bessere  
Kalilauge geben. Auch hier scheint verkupfelter Zinkstaub  
swert.

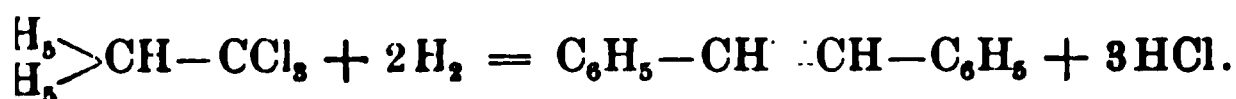
wir mit Fällen, in denen Ammoniak zur Verwendung gelangt  
at ammoniakalische Lösungen mit dem Metallpulver am Rück-  
l benutzt sowohl wässriges als auch alkoholisches Ammoniak,  
e aus etwa 60prozentigem Alkohol bereitet ist, weil stärkerer  
u wenig Ammoniak löst.

und zur Reduktion des m-Dimethylanthrachinons nur folgendes  
eckmäfsig: Je 5 g von ihm wurden, fein gepulvert, mit 30 g  
t gemischt und mit 200 ccm konzentriertem wässrigem Am-  
5 ccm einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammoniak  
Unter häufigem Umschütteln wird anfangs gelinde erwärmt,  
Stunden unter erneuter öfterer Zugabe einiger Kubikzentimeter  
las etwas Kupferkarbonat gelöst enthält, gekocht. Nach dem  
l filtriert, das Filtrat zur Trockene gedampft, und der Rückstand  
extrahiert, in den das auf diesem Wege erhaltene Dimethyl-  
nion in einer Ausbeute von 20—25% übergeht.

gerer Dauer des Kochens giebt man also von Zeit zu Zeit etwas  
moniak zu. Doch verläuft die Reaktion nicht immer glatt, so  
BACH,<sup>2</sup> als er freie Binitronaphtolsulfosäure in 1,5 Literu Wasser  
inkstaub und nach kurzem Stehen Ammoniak zufügte, eine blut-  
aus welcher sich statt des Reduktionsproduktes Krystalle von  
 $C_{20}H_{18}N_3O_{12}S_2$  abschieden.

N<sup>3</sup> löste eine Diazoverbindung in 10—15prozentigem Ammoniak  
akstaub in kleinen Mengen zu, wobei sich die Flüssigkeit schwach  
sobald dieses nicht mehr eintrat, wurde die ammoniakalische  
er Pumpe abgesogen und aus ihr die Hydrazinbase mittels Äther

im Dehalogenisieren dient die Methode. So wird nach DINES-  
ler 2-Brom-5-cymolsulfosäure das Brom fast vollständig eliminiert,  
Teile von ihr mit 5 Teilen Zinkstaub und 25 Teilen konzen-  
noniak ungefähr 18 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt.  
id FÖRSTER<sup>6</sup> erhielten, als sie Diphenyltrichloräthan in alkoho-  
g mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Kupfersalz erhitzten,



erausnahme des Chlors war also eine Kondensation hergelaufen.  
aren die Ausbeuten nur mäßsig, und die Trennung vom eigent-  
produkt, dem Diphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH-CH_3$ , schwierig.

ien nunmehr zur Verwendung der Natronlauge über, wobei wir  
die Methode auch sehr viel in Gegenwart von Äthylalkohol,

<sup>1</sup> M. 2. 41. 15. — <sup>2</sup> B. 14. 2030. — <sup>3</sup> Ann. 259. 283.

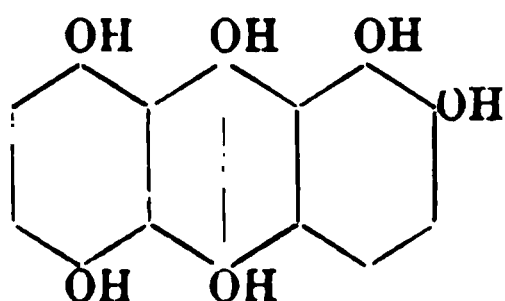
<sup>4</sup> 125097. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 39. 299.



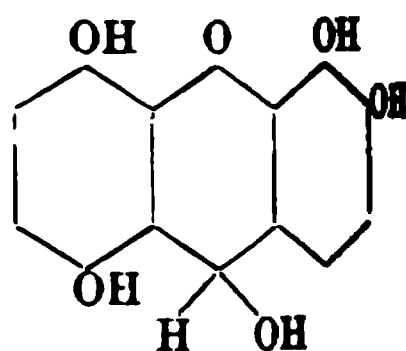
der zuweilen passend durch Amylalkohol vertreten wird, zur Aufklärung gelangt.

Führen wir als Übergang einen Fall an, in dem Ammoniak und Natronlauge gleichzeitig zur Verwendung gelangten. Anthrachinon selbst neigt zu Reduktionen dazu, statt in Anthrahydrochinon in andere Derivate, wie Anthranol u. s. w., überzugehen. Um vom Tetraoxyanthrachinon speziell zu Tetraoxyanthrahydrochinon zu kommen, soll man nun folgender Art verfahren:

In eine Lösung von 200 kg 20prozentigem Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux), 1800 kg Wasser, 200 kg Ammoniak und 65 kg Natronlauge von 34° B. werden unter kräftigem Umrühren portionenweise 50 kg Zinkstaub eingetragen, indem man gleichzeitig das ganze auf 70–80° erwärmt. Es sei darauf hingewiesen, daß, da nicht bis zum Kochen erhitzt wird, auch das Ammoniak kaum aus der Lösung entweichen wird. Sobald die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat, welche sich an der Luft nicht mehr rasch verändert, filtriert man in 400 kg mit Wasser verdünnter Salzsäure von 30%, wobei sich das Leukoalizarinbordeaux, das ist das Tetraoxyanthrahydrochinon,



oder vielleicht



in gelben Flocken abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, dann mäßig unter Zusatz von etwas Wasser und Zinkstaub, erhält man die Verbindung rein.

Auf dem gleichen Wege kann man das Hexaoxyanthrachinon reduzieren (Diese Oxyanthrachinone lassen sich dann leicht mit primären Aminen Farbstoffen kuppeln, siehe Borsäure im Kapitel „Kondensation“. Diese Kondensation kann man weiter sogar mit dieser Reduktion vereinigen, indem man der Reduktionsmischung gleich das Amin zusetzt.)<sup>3</sup>

Wie die Verhältnisse mit sich bringen können, daß die Reduktion mit Zinkstaub und Alkali der mit Zinnchlorür und Salzsäure überlegen ist, sehen wir aus folgendem:

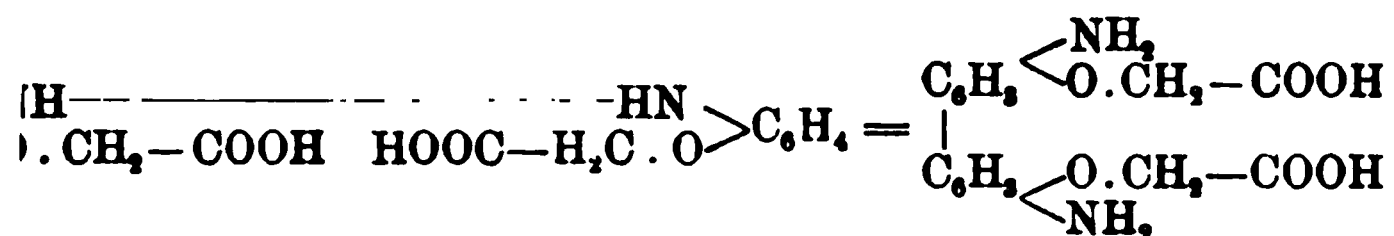
Die von FRITZSCHE<sup>3</sup> und THATE<sup>4</sup> genauer untersuchte O-Nitrophenylazessigsäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CH_2-COOH$  liefert nach THATE mit Zinnchlorür und Salzsäure das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylessigsäure.<sup>5</sup> An sich ist sie nach ihm durch Behandeln mit Natriumamalgam in die zugehörige Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung überführbar, indessen soll letztere ihm so leicht zersetzbar sein, daß freie Mineralsäuren sie wieder in Amidophenoxylessigsäure zurückverwandeln.

Trotz dieser Angaben gelingt es nun, die bei Umlagerung der Hydrazoverbindung zu erwartende p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure

<sup>1</sup> D. R.-P. 90722. — <sup>2</sup> D. R.-P. 92591. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 20. 283.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 29. 145. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 29. 182.





nen, wenn man nur in Betracht zieht, daß die durch Reduktion Nitrophenoxylessigsäure entstehende O-Amidophenoxylessigsäure als Verbindung nicht als solche beständig sein kann, sondern, wenn man diese Zustände abzuscheiden sucht, sogleich als Anhydrid erhalten



ten mit geeigneten alkalischen Reduktionsmitteln wird man als Natriumsalz in Lösung haben, und hernach durch Salzsäure fällen können. Dazu verfährt man so, daß man 2 kg oxaloesigsäure<sup>1</sup> in 10 Litern Wasser unter Zusatz von 3 Litern von 40° B. löst. In die kochende Lösung werden nach und nach Zinkstaub und weitere Natronlauge eingetragen, bis die Lösung farblos geworden ist. Hierzu sind etwa 3,2 kg Zinkstaub und Natronlauge (40° B.) erforderlich. Der Zutritt von Luft ist möglichst zu vermeiden.

rägt die Mischung alsdann sofort unter Umrühren in überschüssige  
säure ein, und setzt das Erwärmen fort, bis der noch vorhandene  
n Lösung gegangen ist. Die Reaktionsflüssigkeit enthält nunmehr  
che Ausscheidung des weissen Anhydrids. Dieses filtriert man  
völligen Erkalten ab, erhitzt es längere Zeit mit Natronlauge und  
das Natriumsalz der p-Amidophenoxylessigsäure in Lösung.

die mittels dieser Reduktionsmethode erhaltenen Amidoderivate  
Lösung gar zu schwer abscheidbar, so wird man auch hier auf ihre  
Lösung verzichten, und sie gleich in der Lösung, in der sie entstehen,  
verarbeiten suchen.

11 man 5 kg Dinitrobenzil<sup>3</sup>  $C_6H_4<\overset{NO_2}{\underset{CO}{O_2N}}>H_4C_6$  mit 50 Litern  
 1 23 kg Natronlauge von 36° B. mischen, alsdann die Flüssigkeit  
 en erhitzen und langsam und in kleinen Portionen 10 kg Zink-  
 fähren, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf  
 dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und läßt 20 bis 30 Mi-  
 en. Sodann neutralisiert man das Ganze mit 22,6 kg Soda und  
 der Niederschlag vom Zinkkarbonat wird mehrere Male mit kochen-  
 r ausgewaschen, worauf die zusammengegossenen Flüssigkeiten, weil  
 midoderivate aus ihnen nicht rein abscheiden lassen, direkt zur  
 von Farbstoffen dienen.

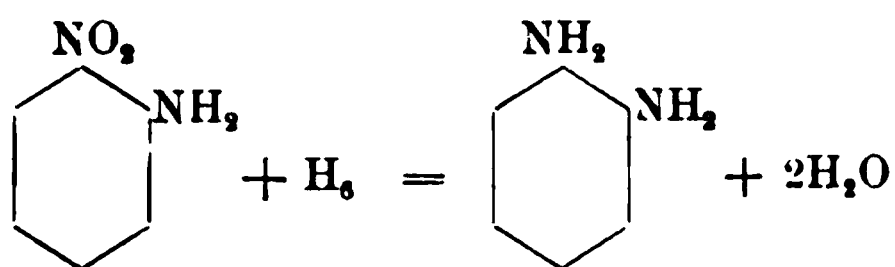
empfehlen CURTIUS und JAY<sup>3</sup> Diazoverbindungen mit Zinkstaub zu reduzieren, und die in der Lösung erhaltenen Hydrazinver-  
sogleich in der Lösung durch Kochen mit Salzsäure in Hydrazin, um  
innung es sich handelt, überzuführen. Man soll dazu 10 kg rohen  
Amidoessigsäureester mit 6 kg Natriumnitrit in kalter konzentrierter

**-P. 55 506. — ' D. R.-P. 44269. — ' D. R.-P. 58751.**



ER<sup>1</sup> hatte die Reduktion von Mono- und Dijodthioxen zu alkoholischer Lösung anfänglich mit Natrium ausgeführt. Dieses Verfahren besaß jedoch in diesem Falle mannigfache Mängel. Es istens 20 g Jodprodukt auf einmal verarbeitet werden und außerdem die Reaktion stets sehr lange Zeit, während welcher das Gefäß während geschüttelt werden mußte. Ferner verflüchtigte sich während der Wasserstoffentwicklung ziemlich viel Thioxen. Endlich oftmals, den Jodkörper völlig zu reduzieren, weshalb schließlich umständliche Trennung des Thioxens von den restierenden notwendig ist. Alle diese Übelstände waren vermieden, als er Natrium Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reduktionsmittel wählte. Um 100 g Jodprodukt zu reduzieren, wendet man eine Mischung aus 100 g Ätznatron in 400 g Alkohol, sowie 150 g Zinkstaub an. In der Natronlauge wird das Jodprodukt aufgelöst, dann der Zinkstaub zugegeben, und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluß im Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion vollständig ist. Das Thioxen samt dem Alkohol werden alsdann durch Abdampfen abgeblasen.

ER<sup>1</sup> und KÖNIG<sup>2</sup> geben nachstehende erprobte Darstellungsmethode von o-Phenylendiamin zur Herstellung dieser Substanz innerhalb kurzer Zeit in guter Menge und in guter Ausbeute. Man löst 50 g o-Nitranilin in 100 ccm siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20prozentigen Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaktion läuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen der Mischung zu erkennen giebt, ohne äußere Erwärmung weiter fort, wenn man häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln unterhält. Nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt dies als beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein vermehrtes Aufwallen erfolgt —, so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu, kocht im Sieden und führt die Reduktion in der früheren Weise durch Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — muß 2- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaktion ist etwa nach 2 Stunden beendet, wenn die rot-gelbe Farbe der Lösung in ein schwaches Gelb ergegangen ist. Man filtriert und kocht den zinkhaltigen Rückstand mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Wasserstoffstrom im Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs abgedunstet. Das zurückbleibende o-Phenylendiamin erstarrt nach dem Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche man auf Thontellern trocknet. Ausbeute beim vorsichtigen Arbeiten bis über 90% der Theorie.



Diese Methode eignet sich auch zur Reduktion anderer Amidonitro-

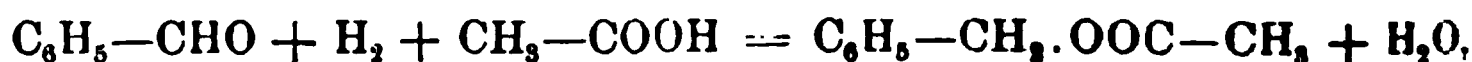
## a) Essigsäure.

Ganz besondere Vorzüge besitzt der Zinkstaub, wie aus KRAFFTS<sup>1</sup> Ausführungen folgt, für Reduktionswirkungen in Gegenwart von Eisessig, weshalb wir diese Säure zuerst in Betracht ziehen. Dieses bequem zugängliche und wirksame Wasserstoffgemisch hält die organische Substanz meist leicht in Lösung, verzehrt sich nicht rasch, selbst bei andauernder Verwendung in der Hitze, und ist vom Hauptprodukt ohne besonderen Verlust an Zeit und Material meist leicht zu trennen. Durch die krystallisierbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reduzierbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, und die Essigsäure büßt ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu kompakten Krusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das lösliche Endprodukt durch einfaches Abgießen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser, falls es darin unlöslich, in wenigen Augenblicken isoliert werden. In Glasgefäßen, in denen eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Teil des Zinkstaubes durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; allein, wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, sondern nach je 2 bis 3 Tagen portionsweise zufügt, so bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche. Dieses störende Zusammenballen wird durch das sich bildende Zinkacetat veranlaßt, welche Eigenschaft nach späteren Beobachtungen dem Zinksulfat schon in Anwesenheit von sehr wenig Wasser nicht zukommt. Deshalb arbeitet man im Anschluß an diese Erfahrung vorteilhafter so, daß man die zu reduzierende Substanz in Eisessig löst, und nun portionsweise 25prozentige Schwefelsäure mit Zinkstaub einträgt, bis schließlich völlige Reduktion erzielt ist.

Es werden sich übrigens bei Alkoholen, die nach dieser Methode aus Aldehyden reduziert werden, sofort deren Essigester bilden, und das Entsprechende gilt von Amidokörpern. Man wird also sehr oft das Reduktionsprodukt sogleich in Form seines Acetylderivats gewinnen.

Wie GIBBS und SCHMITZ<sup>2</sup> mitteilen, werden in Eisessiglösung bei 100° nicht reduziert die fetten Ketone, ebensowenig diejenigen aromatischen Ketone, bei welchen die Karbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist. Die übrigen Ketone werden glatt in Pinakone verwandelt, und zwar verläuft die Reaktion beim Acetophenon und seinen Homologen langsam, beim Benzophenon und seinen Homologen rasch. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß eine Lösung des betreffenden Ketons in Eisessig mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub allmählich versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis der Zinkstaub annähernd in Zinkacetat verwandelt war.

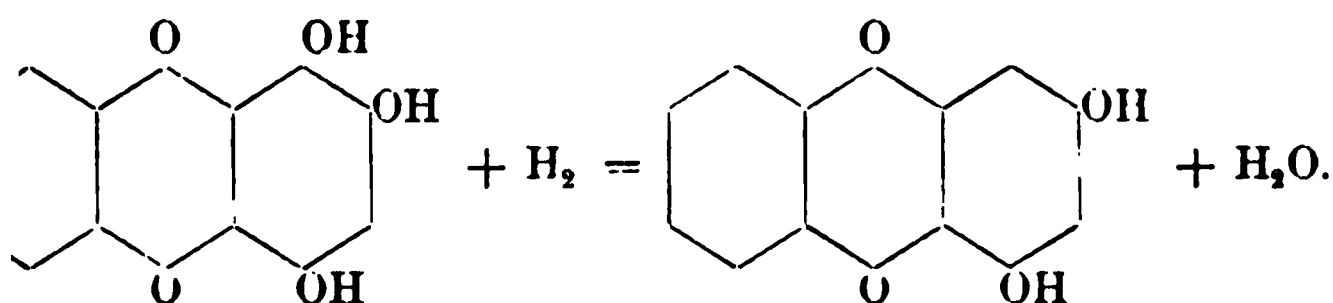
Weiter ist bei dieser Art des Arbeitens die Gefahr vorhanden, daß der Eisessig gleichzeitig seine kondensierende Wirkung geltend macht. Die Reaktion verläuft z. B. glatt bei Anwendung von Benzaldehyd, welcher durch Zinkstaub und Eisessig, wie TIEMANN<sup>3</sup> konstatierte, unschwer in Essigsäurebenzylester,



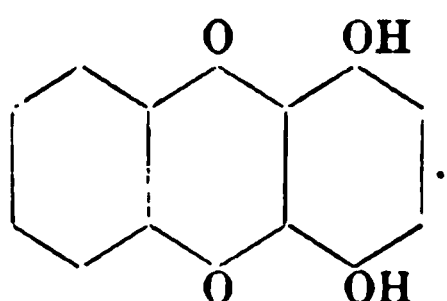
<sup>1</sup> B. 16. 1715. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 2. 51. 591. — <sup>3</sup> B. 19. 355.

ist. Man erhitzt zu dem Ende das Reaktionsgemisch ca. am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, gießt die über dem Zink und dem ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit eutralisiert die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nimmt sprodukt in Äther auf. Die ätherische Lösung wird behufs Entnangegriffenem Benzaldehyd mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, den Äther absiedet und den Rückstand der Destillation unter den reinen Ester liefert. Als aber TIEMANN Oxybenzaldehyd ernen versuchte, bekam er bereits komplizierte durch Kondendene Produkte.

erkwürdig ist, daß bei dieser Art der Reduktion im Trioxy- (Purpurin) ein anderes Hydroxyl reduziert wird, als wenn man er Lösung arbeitet. Im Purpurin läßt sich nämlich durch Be- t Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit eine apppe durch Wasserstoff ersetzen, und zwar gelangt man so zum urin.



die Reduktion aber in ganz schwach alkalischer, neutraler oder ung bewerkstelligt wird, entsteht nicht Xanthopurpurin, sondern Weise Chinizarin.



zeitig werden auch die Ketongruppen des Anthrachinonkörpers eduziert unter Bildung von Reduktionsprodukten (Leukoderivaten) rins, welche sich dann wieder durch Oxydation leicht in letzteres lassen.

ders glatt verläuft die Reduktion des Purpurins in Eisessiglösung :staub. Hierbei entstehen nacheinander zwei verschiedene Leuko- s Chinizarins, von denen das zuerst entstehende weit leichter in übergeht als das andere. In diesen sind also wahrscheinlich das beide Chinonsauerstoffe zu Hydroxyl reduziert, woraus sich ihre hte Wiederoxydierbarkeit erklärt. Als Oxydationsmittel dient ein- trierte Schwefelsäure, die das Reduktionsprodukt I bei 70—90°

Augenblicken, das Reduktionsprodukt II erst bei 120—130° in überführt.

eduktion<sup>1</sup> geht unter Wärmeentwicklung rasch vor sich und ist

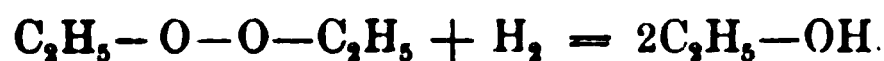
—

so stark abkühlen, daß immer ein Teil der Essigsäure gefroren ist und viel Kondensationsprodukte entstehen. Verfährt man nach Vorschrift, so verläuft die Reaktion beinahe quantitativ. Innerhalb einer halben Stunde eine Probe sich als bromfrei erweist, wird

Wasser verdünnt, mit Soda annähernd neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die durch Soda von aller Essigsäure befreite Flüssigkeit hinterläßt nach dem Entfernen des Äthers eine Flüssigkeit, die unter hohem Druck zum größten Teil zwischen 110 und 120° übergehen kann. Es haben sich nur minimale Mengen von Kohlenwasserstoffkondensationsprodukten gebildet. Die Ausbeute beträgt 80% der bei der Verseifung liefert das Acetat dann ein Terpenol.

Zinkstaub und Eisessig führten auch EBERT und KLEINER<sup>1</sup> Naphthalin- $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$  in Naphthalindisulfhydrat  $C_{10}H_6(SH)_2$  über. Zuerst fangs das Disulfochlorid in ein siedendes Gemisch von Zinn und Zinkstaub eingetragen. Da aber die Reduktion auf diese Weise sehr langsam stattgefunden ging, wurde das Chlorid im Verhältnis von 1:20 in Äther und nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinkstaub versetzt. Vor vollständigem Erkalten des Reaktionsgemisches der überschüssige Zinkstaub durch Salzsäure in Lösung gebracht, das abgeschiedene Dimerkaptan  $C_{10}H_6(SH)_2$  abfiltrieren, durch Pressen zwischen Papier gereinigt und in kochendem Wasser, nachdem Versuche, es mit Äther auszuschütteln oder mit Äther überzutreiben, nicht befriedigend ausgefallen waren. Durch Zugabe von alkoholischem Bleiacetat wurde aus der alkoholischen Dimerkaptan-Bleimidimerkaptid gefällt und dieses, nach längerem Auskochen sowie Nachwaschen mit Alkohol und Äther, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem erhaltenen Niederschlag durch sorgfältigem Auswaschen und Absaugen das Disulfhydrat durch Digestion mit absolutem Alkohol extrahiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols gewonnen werden.

Zinkstaub und Eisessig, welche alle Peroxyde sehr schnell reduzieren, und VILIGER<sup>2</sup> auch das Diäthylperoxyd zu Alkohol reduziert



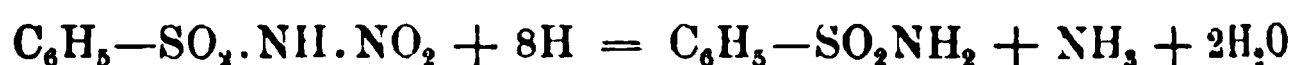
Man gibt Zinkstaub zu einem Gemisch desselben mit Eisessig, so tritt sofort eine Reaktion ein, die aber nur unvollständig vor sich geht, weil die Flüssigkeit durch das gebildete Zinkacetat zu einer festen Masse zusammenfällt, weshalb Schwefelsäure zugesetzt, welche auch hier das Zinkacetat auflöst, verhindert. 5 g Äthylperoxyd wurden nämlich in 30 g Eisessig und 30 g 25prozentige Schwefelsäure und 15 g Zinkstaub eingetragen, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 25° nicht übersteigt. Am nächsten Tage wurde vom Zinkstaub abgegossen, und die Flüssigkeit mit Natronlauge zur Zersetzung des Essigesters gekocht. Hieraus wurde ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert, und aus ihr der Alkohol

durch Pottasche abgeschieden. Ausbeute 4,5 g an nochmals destilliertem Alkohol.

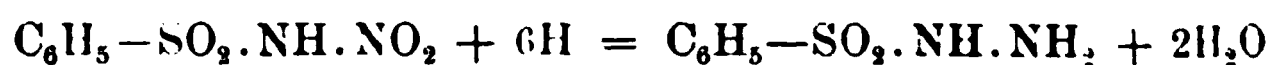
Verdünnte Essigsäure ist auch verwendbar, und kommt in Betracht, wenn der zu reduzierende Körper in Eisessig unlöslich ist. Die Methode eignet sich zur Ausführung sehr empfindlicher Reduktionen. So fand E. FISCHER und TAFEL,<sup>1</sup> daß eine verdünnte wässrige Lösung von  $\alpha$ -Akrose durch Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade in einer Stunde reduziert ist. Die filtrierte Flüssigkeit fällten sie mit Schwefelwasserstoff, und das Filtrat hiervon verdampften sie im Vakuum auf dem Wasserbade. Den Rückstand nahmen sie in absolutem Alkohol auf, filtrierten wiederum, und auf Ätherzusatz die  $\alpha$ -Akrose ausfiel. Sie ist bekanntlich der erste synthetisch dargestellte Zucker, gärt wie der natürliche mit Hefe u. s. w.

Die mitgeteilte Dehalogenisierung des Tetramethyläthylenbromids, bei welcher ein Körper mit doppelter Bindung entsteht, zeigte uns bereits, daß Zinkstaub zusammen mit Essigsäure ein Reduktionsgemisch giebt, welches kein starkes Bestreben zeigt, Wasserstoff anlagernd zu wirken. Namentlich ist, obgleich doch Wasserstoff in statu nascendi zur Verfügung steht, diese Kraft nicht so groß, um Stickstoffatome unter an und für sich hierzu günstigen Bedingungen als Ammoniak abzuspalten. Daher eignet das Gemisch sich z. B. besonders zur Reduktion von Nitraminen, und vermag hier sogar nicht unter sehr schwierigen Verhältnissen, wo dann allerdings die Ausbeuten schlecht werden.

So teilt HINSBERG<sup>2</sup> mit, daß bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf von Zinnstaub und Natronlauge auf Benzolsulfonitramid



die Reduktion stets bis zur Abspaltung des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak und Bildung von Benzolsulfamid geht. Die Darstellung des Benzolsulfhydrozins



gelingt aber leicht, wenn man wie folgt verfährt:

20 g des Kaliumsalzes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  werden mit 20 g Zinkstaub verrieben und in ca. 200 ccm Wasser suspendiert. Man fügt sodann im Verlaufe etwa einer halben Stunde 10 ccm Eisessig in kleinen Portionen zu und kühlt durch Einwerfen von Eisstückchen in die Flüssigkeit für gute Kühlung, wie durch Umschütteln für stete Mischung der Komponenten. Nach Verlauf von weiteren 2 Stunden, während welcher noch öfters umgeschüttelt wird, filtriert man von dem zinkhaltigen Niederschlage ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion. Der nach einiger Zeit fallende, übrigens geringe Niederschlag besteht aus der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{NOH}$ ; wie die Analyse der Substanz bewies.

<sup>1</sup> B. 22. 99.

<sup>2</sup> B. 27. 600.



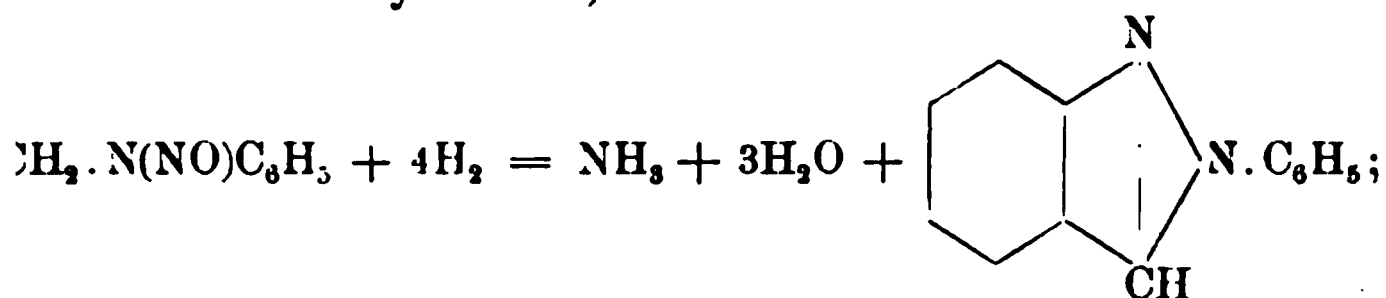
man das salzsaure Filtrat mit etwas Benzaldehyd, so entsteht stallinischer, meistens etwas gelb gefärbter Niederschlag, welcher kristallisieren in farblose Nadelchen vom Schmp.  $110^{\circ}$  verwandelt. Die Analyse ergibt, liegt hier die Benzalverbindung des Benzols,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{NH}-\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  vor.

Die Zerlegung der Benzalverbindung in ihre Komponenten gelang aber nicht, weil die Hydrazingruppe unter den Spaltungsbedingungen sogleich auf die  $\text{SO}_2$ -Gruppe des Benzolsulfoesters wirkte. Dadurch entfielen Mengen Phenylmerkaptan u. s. w. Immerhin ist aber nach dieser Methode der gesuchte Körper erhalten worden, und anderes Ausgangsmaterial zur Reingewinnung der Hydrazinverbindung keine Schwierigkeit sich so aufs beste verarbeiten.

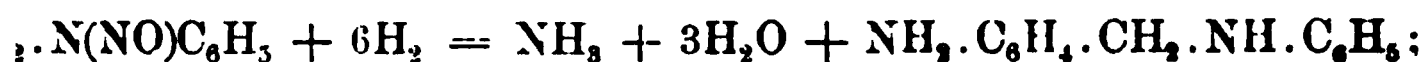
Ein ähnliches allgemein verwendbares Verfahren ist von FISCHER<sup>1</sup> bekannt, welcher Art beschrieben worden. 30 g Nitrosamin werden mit 150 g Essigsäure gemischt, worauf Alkohol bis zur vollständigen Lösung gesetzt wird. Die Lösung läßt man allmählich in 200 g 90prozentigen Alkohol, in dem 100—150 g Zinkstaub suspendiert sind, unter Umrühren einfließen. Auf diese Weise kann man die Temperatur, die  $30^{\circ}$  betragen soll, und am besten zwischen  $10$  und  $20^{\circ}$  gehalten wird, einhalten. Schließlich wird im Wasserbade erwärmt und heiß sodann mit Natronlauge so stark übersättigt, daß der überschüssige Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht, wird mit Wasserdampf ausgetrieben und mit Äther extrahiert. Später liefs er<sup>2</sup> einmal zur Gewinnung von Phenylhydrazin ein Gemisch von 5 kg Methylphenylnitrosamin und 25 kg unter fortwährendem Rühren in ein Gemenge von 35 kg 90prozentigen Alkohol und 1 kg Zinkstaub eintragen. Auch hier wurde während der mehrerlei Operation die Temperatur des Gemisches durch Eintauchen in ein Wasserbad zwischen  $10$  und  $20^{\circ}$  gehalten, wozu 45 kg Eis nötig war. Nachdem sodann noch einige Stunden gerührt war, wurde schließlich das Gemisch zur Reduktion zum Sieden erhitzt.

Wie kam auf diesem Wege vom Nitrobenzylphenylnitrosamin das Phenylhydrazin? Wie verschieden die Reduktionen so komplizierter Verbindungen nach den angewendeten Mitteln verlaufen, ersehen wir aus seinen Versuchen, wonach sich bei der Reduktion des Nitrobenzylphenylnitrosamins nachfolgendes reduzierende Agens folgende drei verschiedenen Produkte bilden: Bei Anwendung von

Salzsäure: Phenylindazol,



Quecksilberkalium in alkoholischer Lösung: o-Amidobenzylanilin,



<sup>1</sup> 153. — <sup>2</sup> Ann. 236. 198.

1018<sup>1</sup> verfuhr zur Darstellung des Thiophenols  $C_6H_5 \cdot SH$  so, daß er eine Mischung aus 40 Teilen Schwefelsäure, 1200 Teilen Wasser und Zinkstaub nach dem Abkühlen auf  $0^\circ$  und unter beständigem Umrühren 100 Teile Phenylsulfochlorid  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  oder das Rohprodukt 117 Teilen Phosphorpentachlorid und 100 Teilen trockenem phenyl-Natrium eintrug. Nachdem die Mischung einige Stunden in der Kälte stehen hat, erhitzt man zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr treibt das Thiophenol mit Dampf über und extrahiert es aus dem mit Äther. Ausbeute 80—85%. Aus Toluylsulfochlorid erhält man auf dieselbe Weise Thiokresol in einer Ausbeute von 70—75%,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Toluylsulfochlorid liefern nur etwa 50%. Die Gewinnung des Naphthalins mittels Zinkstaub und Eisessig lernten wir schon Seite 1051

Die Reduktion kann aber weiter gehen, nämlich zur Abspaltung des Schwefels führen. Denn wenn man die Mono- oder Disulfosäuren des Anthrachinons mit geeigneten Reduktionsmitteln behandelt, so werden entweder eine oder beide Sulfogruppen unter Schwefelwasserstoffentwicklung, d. h. durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktion,<sup>2</sup> welche zuerst an den Disulfosäuren der Anthracenreihe beobachtet ist, verläuft z. B. sehr glatt in alkalischer Lösung bei Temperaturen, welche  $100^\circ$  nicht übersteigen. Als Reduktionsmittel können Zinkstaub, Aluminium, Eisen u. s. w. verwendet werden. Nachdem man z. B. nach der im Patent 87729 dargelegten abschließenden Methode Dinitroanthrachinon in Hexaoxyanthrachinon übergeführt hat, spaltet man, um zum Hexaoxyanthrachinon zu gelangen, auf diesem Wege beide Sulfogruppen ab. Man erhitzt dazu z. B. Dinitroanthrachinon und 200 kg Oleum von 40%  $SO_3$ -Gehalt mit Zusatz von Schwefel einige Stunden auf  $110$ — $130^\circ$ . Hierauf gießt man die Schmelze in 2000 Liter kaltes Wasser, erhitzt die so erhaltene alkalische Lösung von Hexaoxyanthrachinonsulfosäure zum Kochen und fügt allmählich 20 kg Zinkstaub ein. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung erhält man sehr reines Hexaoxyanthrachinon ab, welches durch Filtration und Wäsche als solches gewonnen wird.

Die merkwürdigen Erfolge führt die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure. Ihre Wirkung, welche uns von der Oxydation mit Schwefelsäure und von der Wirkung des mit Schwefelsesquioxid her bekannte hydroxylierende, also oxydierende Wirkung, macht sich hier sogar neben dem metallischen Zink

bei der Anwendung von Zinkstaub und konzentrierter Schwefelsäure kann man bei Nitroverbindungen gleichzeitig die Nitrogruppe reduzieren und durch die oxydationswirkung eine Einführung von Hydroxylen erreichen, und dazwischen liegen noch die Stellung durch die vorhandenen Nitrogruppen

So wird aus Nitrobenzol p-Amidophenol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , aus Nitrobenzoesäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , p-Amidosalicylsäure  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  und aus

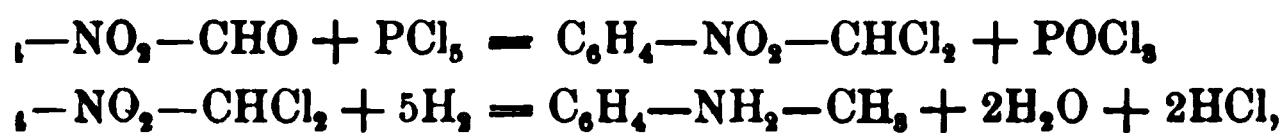
1 ein mit überschüssigem Zinkstaub versetztes Gemisch gleicher  $\alpha$ -Dimethylpyrrol und Wasser unter gutem Umschütteln erst, dann rauchende Salzsäure allmählich eingetragen. Verwendet mehr als 20 g Ausgangsmaterial, so ist die Reduktion bereits in Minuten beendet, was man daran erkennt, daß die saure Lösung Spanreaktion mehr giebt. Man übersättigt jetzt mit Natron, liert mit Äther, und reinigt das Reduktionsprodukt durch Destil-

2<sup>1</sup> hat gefunden, daß die salpetersauren Salze primärer aronidoverbindungen in kalter wässriger oder alkoholischer Lösung t von Zink, Zinkstaub und irgend einer Säure, sei dieselbe nun wasserstoffsäure, sei dieselbe Salpetersäure, Schwefelsäure oder in Diazoverbindungen übergehen. Den Reaktionsverlauf giebt ichung wieder:



sche Durchführung sich folgendermaßen gestaltet: 15,5 Teile s Anilin, oder 9 Teile Anilin unter Hinzufügung der zur Bildung ötigen Menge Salpetersäure, werden in 500 Teilen Wasser gelöst n Abkühlen mit Eis erst mit ungefähr 7 Teilen Zinkstaub, darauf rendem Rühren mit 34 Teilen Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und lpetersäure von 1,4 spec. Gew. allmählich versetzt. Nach einiger Umwandlung in das salzsaure bzw. salpetersaure Diazobenzol kann dieses nunmehr in der Lösung weiter verarbeitet werden.

3<sup>2</sup> behandelte, um zum m-Toluidin zu kommen, m-Nitrobenz-Phosphorpentachlorid, und reduzierte das Chlorprodukt mit Zink-koholischer Salzsäure



in Alkohol löste, reichlich Salzsäure zugab, die Lösung auf 10° l nun Zinkstaub mit der Vorsicht eintrug, daß die Temperatur 2° stieg. Ist alles Chlorid gelöst, und ruft Wasserzusatz in einer Trübung mehr hervor, so erwärmt man, und eine heftige 2 Stunzte Wasserstoffentwicklung nimmt jetzt das Chlor heraus. Nach hen des Alkohols giebt man Natronlauge zu, worauf ein Dampf-liquidin übertreibt.

3<sup>3</sup> erhielt bei der Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims ein res Reduktionsprodukt, als er in der Kälte reduzierte. Die Re-e er so aus, daß 100 g Oxim in 400 ccm Alkohol und 100 g t wurden, worauf 500 g Zinkstaub und 1000 ccm kalt gesättigte Salzsäure, letztere in kleinen Portionen, zugegeben wurden. Man

schüttelt etwa 3 Stunden. Aus dem Rohmaterial setzt schliesslich Natronlauge das Reduktionsprodukt in Freiheit, welches mit Wasserdampf abgetrieben wird. Das erste isomere Produkt war vorher von FISCHER<sup>1</sup> bei der Reduktion des Ausgangsmaterials mit Salzsäure und Natriumamalgam erhalten worden.

### Zinn.

Man verwendet das Zinn in Form von Granalien oder als Zinnfolie sowie in wiedergewonnenem Zustande.

Nach TREADWELL<sup>3</sup> granuliert man Zinn, indem man es bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit vielen Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, giesst. Man erhält so massive birnförmige gleichmässige Granalien von halber Erbsengrösse.

Nach MAUTHNER<sup>4</sup> ist für kräftige Reduktionswirkungen nur Zinnfolie geeignet. Das gewöhnliche granuliertes Zinn des Laboratoriums wird zu langsam von Säuren gelöst, als dass eine energische Reduktion erwartet werden kann. 15 g lösten sich erst nach 12stündigem Erhitzen auf dem Sandbade. Zinndrehspäne erfordern immerhin 2—3 Stunden. Sehr glatt und schnell verlaufen dagegen Reaktionen bei Anwendung der Zinnfolie. Zur Reduktion wurden von ihm z. B. 10 g einer Base in etwa 120 g rauchender Salzsäure gelöst und 50 g Zinn zugegeben. Ein Blatt Zinnfolie nach dem anderen — jedes wog 5 g — wurde zusammengeknittert, eine Rolle von etwa 10 cm Länge daraus hergestellt und in die salzsaure Lösung, die allmählich auf dem Wasserbade erwärmt wurde, geworfen. In einer halben Stunde waren die 10 Blatt gelöst.

Wie viel Zeit Reduktionen mit Zinngranalien erfordern können, ersehen wir aus der Vorschrift LOSSENS,<sup>5</sup> die als erste zur Gewinnung von Hydroxylamin führte. Darnach musste Salpetersäureester mit dem Gemisch von Zinn und Salzsäure 14 Tage stehen, um möglichst grosse Ausbeuten an Hydroxylamin zu geben. Andererseits kann die Einwirkung z. B. auf Nitroverbindungen so heftig sein, und zwar namentlich, wenn das Reduktionsgemisch zum Kochen erhitzt wird, dass man zu ihrer Mässigung die zu reduzierende Substanz zum Reduktionsgemisch nur in kleinen Portionen zusetzen oder langsam Zutropfen lassen darf.<sup>6</sup>

Da Zinnchlorür, welches bei dieser Art der Reduktion schliesslich in den Lösungen neben Amidoverbindungen vorhanden ist, hernach die direkte Diazotierung solcher Lösungen unmöglich macht, fällt man, wenn diese beabsichtigt ist, das Zinn aus der Lösung durch Zink aus, worauf das nun vorhandene Zinkchlorid die Diazotierung (siehe auch Seite 744) nicht mehr stört. Ein weiterer Grund zur Wiedergewinnung des metallischen Zinns auf diesem Wege kann in seinem hohen Werte begründet sein. Das so erhaltene feine Metallpulver<sup>7</sup> eignet sich ebenfalls besonders gut zu erneuten Reduktionen.

<sup>1</sup> B. 16. 2237. — <sup>2</sup> B. 28. 1626. — <sup>3</sup> B. 25. 2381.

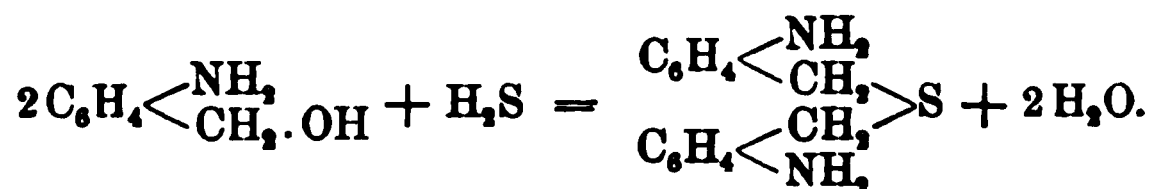
<sup>4</sup> B. 27. 2692. — <sup>5</sup> Ann. Suppl. 6. 221. — <sup>6</sup> B. 12. 2039.

<sup>7</sup> Ann. 247. 291.

re dient bei Reduktionen mit Zinn gewöhnlich Salzsäure; selten toffsäure, weil sie nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff npfen auf dem Wasserbade entfernt werden können, auf diese gangsmaterial leicht wieder vom reduzierenden Agens zu befreien rfahren rührt von BEILSTEIN<sup>1</sup> her. Aufser in wässriger arbeitet a alkoholischer Lösung.

llige Wiederentfernung des Zinns aus der Lösung bereitet aller Schwierigkeiten. Denn aus den stark sauren Lösungen wird deutender Verdünnung das Zinn durch Schwefelwasserstoff nur kommen gefällt. Da weiter das in der Kälte ausfallende Schwefel um abfiltrieren läßt, ist, wenn irgend möglich, die Fällung in nten Flüssigkeiten vorzunehmen. Das Filtrat dampft man meist ing der freien Salzsäure ab, was anfangs recht gut auf freiem ehen kann. Auf erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff in achdem man es mit Wasser verdünnt hat, fällt dann wieder i. Das Filtrat hiervon wird wiederum eingedampft und nochmals Zinngehalt geprüft, worauf wenn nötig, eine nochmalige Fällung n wird. Beim Eindampfen pflegt öfters das salzsaure Salz der be ase herauszukrystallisieren, weil diese Salze häufig in den stark utterlaugen so gut wie unlöslich sind.

chten ist, daß nicht alle Reduktionsprodukte die Behandlung mit serstoff vertragen, denn es ist manchesmal beobachtet worden, daß en der Lösungen auf diesem Wege schwefelhaltige Substanzen So fand O. FISCHER,<sup>2</sup> daß das Reduktionsprodukt von p-Nitro- beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff in p-Diamidodibenzylsulfid id beobachtete mit G. FISCHER<sup>3</sup> zusammen, daß auch p-Amido- ol selbst infolge dieser Behandlung Diamidodibenzylsulfid liefert



en erhält man den p-Amidobenzylalkohol durch Reduktion der in neutraler oder alkalischer Lösung<sup>4</sup> wie durch Zinkstaub, und Wasser oder Eisenvitriol und Natronlauge, was mitzuteilen assen sei.)

las Chlorzinndoppelsalz der Amidophtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$ . 3:3) verträgt die Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht; zer- nämlich auf diesem Wege, so erhält man beim Eindunsten der t der salzsauren Amidophtalsäure<sup>5</sup> salzsaure m-Amidobenzoësäure



Verlust einer Karboxylgruppe ein. WURSTER<sup>6</sup> beobachtete ähn- er Dinitrobenzoësäure. Denn als er sie reduzierte und auf diesem ösung entzinnte, bekam er sogleich Phenylendiamin.

30. 243. — <sup>1</sup> B. 28. 879.

1337. — <sup>4</sup> D. R.-P. 88544.

208. 245. — <sup>6</sup> B. 7. 149.

felwasserstoff durchleiten, oder schweflige Säure resp. hydro-  
es Natrium zusetzen; auch giebt man wohl wieder einen Tropfen  
isung zu.<sup>1</sup>

salzsaure Salz beständig, aber die freie Base sehr empfindlich,  
man auch etwa in der Art, wie es PUKALL<sup>2</sup> mit dem Ortho-  
resorcin gethan. Zur Abscheidung dieser in feuchtem Zustande  
ht veränderlichen freien Base sättigte er die Lösung ihres reinen  
salzes mit Schwefelwasserstoff und fällte sie alsdann mit Kalk-  
Natriumkarbonat. Die abgeschiedenen Krystallblättchen wurden  
lwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten  
knet; dieses letztere geschähe wohl besser in einer indifferenten

ganz andere Art, um von der entzinnten Lösung aus zu einer  
freien Base zu kommen, ist die Ausfällung der Salzsäure aus  
keit. Bei sehr geringen Quantitäten kann hierzu feuchtes Silber-  
1. (Es sei übrigens bemerkt, daß Chlorsilber in konzentrierter Salz-  
t löslich ist.) Für grössere Quantitäten kommen wohl nur Blei-  
oder Kupferoxydul bzw. Kupferoxydulhydrat in Betracht. Die  
g eines geeigneten Bleioxydhydrats erwähnten wir Seite 456. Die  
g des Kupferoxyduls ist von HLASIWETZ und HABERMANN<sup>3</sup> em-  
rden.

es Kupferoxydul stellt man wohl am bequemsten nach MITSCHER-  
, indem man eine wässerige Lösung von 1 Teil Kupfersulfat und  
aubenzucker mit so viel Ätznatron versetzt, daß sich das gefällte  
dhydrat wieder löst, worauf man die Flüssigkeit erwärmt. Das  
allt frei von Hydrat als luftbeständiges Pulver aus. Derartiges  
dul ist aber, selbst wenn es unter Wasser aufbewahrt wird, nach  
für den vorliegenden Zweck bereits ganz unbrauchbar, wie Verfasser  
berzeugen Gelegenheit hatte. Will man das vielleicht noch wirk-  
upferoxydulhydrat benutzen, so fällt man nach BAEYER<sup>5</sup> eine Lösung  
rchlorür in Salzsäure mittels überschüssiger Natronlauge und wäscht  
ulhydrat durch Dekantation aus.

rachten die im Verlaufe ihrer Arbeit über die Zersetzung von Eiweiß-  
sch Salzsäure erhaltene und auf 50° erwärmte Flüssigkeit in eine  
id trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm so lange ein,  
Überschuß desselben durch die rötliche Farbe des beim Schütteln  
en Schaumes zu erkennen gab. Die über dem Niederschlag  
Flüssigkeit ist vom gelösten Kupfer lichtblau gefärbt, also noch  
absolut salzsäurefrei. Man filtriert, wäscht, fällt die geringe  
s gelösten Kupfers mit Schwefelwasserstoff, dampft etwas ein und  
en Rest der Salzsäure schliesslich durch Silberoxyd.

g abweichend von den vorangehenden Methoden verfuhr HÜBNER.<sup>6</sup>  
orthonitroanilid wurden von ihm mit der nötigen Menge feinge-  
inns (1 Mol. Anilid auf 3 Atome Zinn) gemischt, das Gemisch mit

10. 1148. — <sup>2</sup> B. 20. 1148. — <sup>3</sup> Ann. 169. 155.

r. Ch. 1. 19. 450. — <sup>5</sup> B. 18. 2270. — <sup>6</sup> Ann. 208. 304.



starker roher Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einem Kolben so lange schwach erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen war. Da auch Zinnchlorür mit Salzsäure unter diesen Verhältnissen reduzierend wirkt, so bleibt meist etwas Zinn ungelöst, von dem man die Flüssigkeit abgibt. Ihren eingetrockneten Rückstand rührte er mit etwas gesättigter Ammoniaklösung an und erwärmte ihn mit schwefelhaltigem Schwefelammon, welches das Schwefelzinn löst. Er verwendete anfangs sehr wenig von letzterem und fügte dann noch so lange kleine Mengen desselben hinzu, bis sich die feste Masse nicht mehr zu vermindern schien. Ungelöst bleibt nur das Reduktionsprodukt, das man abfiltriert und gut mit Wasser wäscht. Die Methode kann also nur für in Wasser unlösliche Reduktionsprodukte in Betracht kommen. Wir finden sie einige Seiten weiter z. B. auch bei der Darstellung des schwierig zu erhaltenden Orthodiamidodibenzylanilins verwendet.

Wie das Zink liefert auch das Zinn in Gegenwart von Salzsäure öfters chlorhaltige Reduktionsprodukte. FITTIG<sup>1</sup> teilt z. B. mit, daß bei der Reduktion von Parabromnitrobenzol auf diesem Wege sich neben Bromanilin regelmäßig Chlorbromanilin bildet, und KOCK<sup>2</sup> erhielt aus 70 g Nitrobenzol bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 29 g Anilin und 17,5 g reines Parachloranilin. Zeigt sich dieser Übelstand, so wird man auf Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel verzichten.

Man arbeitet mit Zinn und Salzsäure für Reduktionszwecke im allgemeinen in der Art, wie wir es soeben bei HÜBNER'S Verfahren zur Reduktion von Benznitrilanilid angegeben haben. Auch kann man auf diesem Wege Wasserstoffadditionen an ringförmigen Körpern erzielen.

Zur Darstellung von Tetrahydroparaoxychinolin<sup>3</sup> erwärmt man z. B. eine Mischung von 400 g Zinn und 800 g Salzsäure mit 100 g Paraoxychinolin während 12 Stunden auf 100—105°, verdünnt mit viel Wasser und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Filtrate vom Schwefelzinn werden konzentriert und lassen nach genauer Neutralisation mit Natriumkarbonat das Tetrahydrooxychinolin als weißes Pulver fallen.

Für die kräftige Wirksamkeit des Gemisches sei weiter angeführt, daß GABRIEL und DEUTSCH<sup>4</sup> das Diphenyldisulfochlorid  $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$  mit ihm zu Diphenyldisulfhydrat  $C_{12}H_8(SH)_2$  reduzierten. HESS<sup>5</sup> reduzierte so gleichzeitig eine Nitro- und eine Sulfochloridgruppe, indem ihm das o-Nitroparatoluolsulfochlorid Amidotoluolsulfhydrat



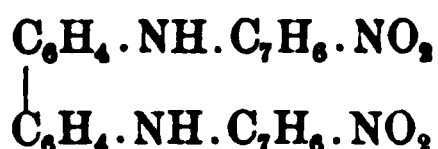
lieferte, das, selbst ein Öl, in Form seines Chlorhydrats gut krystallisierte.

Über die Schwierigkeiten, welche die durch Einwirkung von Ammoniak und substituiertem Ammoniak auf p-Nitrobenzylchlorid entstehenden Nitrobenzylderivate der Reduktion entgegenstellen, haben wir näheres bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure mitgeteilt und zugleich erwähnt, daß die Verhältnisse bei dem aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin entstehenden Dinitrodibenzylbenzidin

<sup>1</sup> B. 8. 15. — <sup>2</sup> B. 20. 1569. — <sup>3</sup> D. R.-P. 42871.

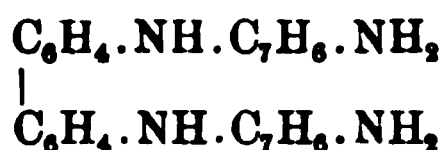
<sup>4</sup> B. 13. 390. — <sup>5</sup> B. 14. 489.





liegen.

lie aus 18,4 kg Benzidin und 34 kg p-Nitrobenzylchlorid erhaltene ihm läßt sich durch 35 kg Zinn und 155 kg Salzsäure ohne a Diamidodibenzylbenzidin<sup>1</sup>

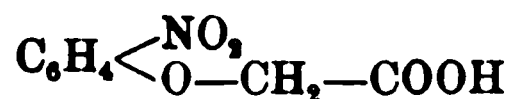


(siehe auch beim Zinnchlorür die Darstellung des Diamidodibenzyl-  
Seite 1071).

sei eine Reduktion in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure ange-  
MILLER und ROHDE<sup>2</sup> reduzierten nämlich 25 g Paranitrohydro-  
, indem sie sie mit 165 g Bromwasserstoff (spez. Gew. 1,49) und  
bei gelinder Temperatur behandelten.

r in wässriger reduziert man mit Zinn und Salzsäure also in  
er Lösung. FRIEDLÄNDER und WEINBERG<sup>3</sup> behandelten zur Dar-  
les Orthoamidozimmtsäureesters den Nitroester in alkoholischer  
iß mit Zinn und Salzsäure, bis nach Beendigung der sehr lebhaften  
auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nach Entfernung  
durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natrium  
e 134) der Amidoester in hellgelben Nadeln. Die Reaktion verläuft  
dung von 10—20 g quantitativ.

SCHE<sup>4</sup> hatte versucht, die p-Nitrophenoxylessigsäure



chlorür zu reduzieren, vermochte aber die Amidosäure nicht zu  
worauf er sie für sehr unbeständig und in Wasser unlöslich er-  
SYM<sup>5</sup> erhielt sie dagegen mittels Zinn und Salzsäure in Gegen-  
Alkohol in quantitativer Ausbeute. Dazu löste er 10 g der  
in Alkohol und versetzte mit der berechneten Menge Zinn  
säure. Damit die Säure aus der verdünnten alkoholischen Lösung  
krystallisiert, wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach  
den fiel auf Wasserzusatz nichts mehr aus, war also keine Nitro-  
hr vorhanden, worauf entzinnt wurde. Aus dem Filtrat vom  
nn krystallisierte sodann nach dem Einengen die Amidophenoxy-  
aus.

Reduktion des Dinitrozimmtsäureesters führten FRIEDLÄNDER und  
wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung in Gegenwart von  
. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei An-  
saurer wird ein Teil des Stickstoffes leicht als Ammoniak unter

<sup>1</sup> Z.-P. 58282. — <sup>2</sup> B. 23. 1891. — <sup>3</sup> B. 15. 1422.

<sup>4</sup> r. Ch. 2. 20. 294. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 2. 55. 118. — <sup>6</sup> B. 16. 852.

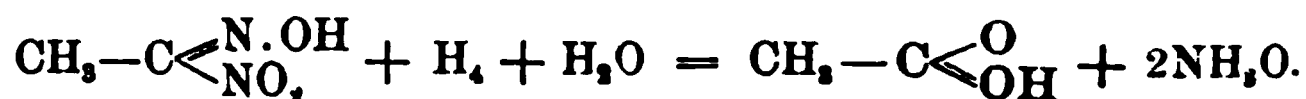
Bildung leicht löslicher Oxysäuren abgespalten. Um jede heftige Reaktion zu vermeiden, wurde deshalb Dinitrozimmtsäureester in Portionen von 10 bis 20 g in Äther gelöst, mit konzentrierter Salzsäure und überschüssigem granulierten Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaktion ward die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Äther und Zinn (durch  $H_2S$ ) befreit und, nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda, konzentriert. Schliesslich wurde durch Extraktion der mit Salzsäure zur Trockne gedampften Lösung mit Alkohol die Diamidhydrozimmtsäure gewonnen.

Während in der aromatischen Reihe so ziemlich jede Nitrogruppe durch Zinn und Salzsäure in eine Amidogruppe übergeführt wird, scheint diese Regel in der aliphatischen Reihe nur zu gelten, solange sich an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe befindet.

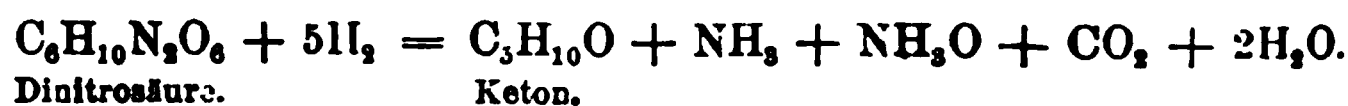
VICTOR MEYER und LOCHER<sup>1</sup> haben nämlich gefunden, dass Dinitropropan beim Behandeln mit Zinn und verdünnter Salzsäure Aceton und Hydroxylamin liefert. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung



und Äthylnitrolsäure lieferte unter diesen Bedingungen (aber nicht mit Natriumamalgam) Hydroxylamin und Essigsäure



Auch KACHLER<sup>2</sup> erhielt bei der Reduktion der Dinitroheptylsäure mit Zinn und Salzsäure Methylisopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure.



### Zinnchlorür.

Man reduziert mit Zinnchlorür für sich, sowie in salzsaurer Lösung, schon wird Essigsäure angewandt. Auch arbeitet man in Gegenwart von Alkohol und weiter kommen alkalische aus Zinnchlorür bereitete Lösungen als Reduktionsmittel in Betracht.

Mit Rücksicht auf die nicht immer tadellose Beschaffenheit des Zinnchlorürs des Handels wird empfohlen, sich dessen Lösung selbst zu bereiten, und zwar 200 g Zinn in 1 Liter konzentrierter Salzsäure zu lösen und der Flüssigkeit einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure zuzufügen. Nach GRANDMOUGIN und MICHEL<sup>3</sup> ist es gut, zum Auflösen des Zinns mit

<sup>1</sup> B. 8. 215 siehe auch B. 29. 87. — <sup>2</sup> Ann. 191. 164.

<sup>3</sup> B. 25. 981.

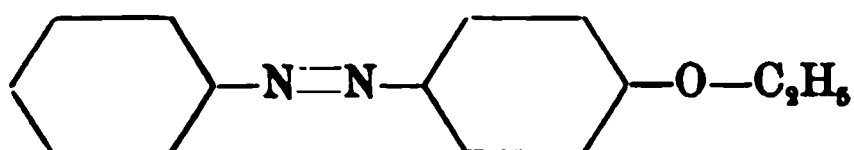
Salzsäuremenge auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur  $\frac{1}{3}$  Liter; wenn die Auflösung des Metalls verlangsamt, wird wieder  $\frac{1}{3}$  Liter und so fort. Zum Schluß ist der Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid) vorteilhaft.

empfehlte es sich, der sauren Zinnchlorürlösung etwas metallisches Zinn zuzusetzen.

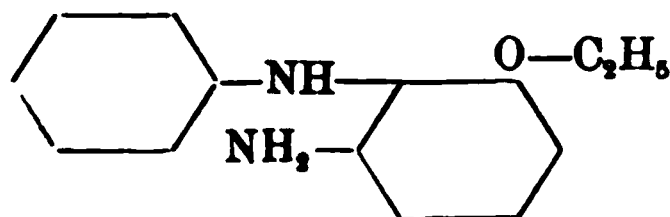
a) Zinnchlorür für sich allein.

Azobenzol kann durch manche Reduktionsmittel in seine Bestandteile zerfallen, aber die nachherige Trennung der Chlorhydrate des Anilins und p-Phenylendiamins war zu umständlich, als daß dieser zur technischen Gewinnung des letzteren an sich sehr geeignete Weg hätte benutzt werden konnte. Doch gelang WITT<sup>1</sup> schließlich die Durchführung des Verfahrens wegen der bis dahin unbekannten Thatsache, daß Amidoazobenzol in wässriger Lösung durch Zinnchlorür auch ohne Zusatz von Salzsäure reduziert wird. Das gebildete Paraphenylendiamin entzieht den anderen diejenige Menge Salzsäure, deren es zur Bildung eines normalen Salzes bedarf, und scheidet sich quantitativ in Form feiner Blättchen aus der sauren Flüssigkeit aus, welche dadurch zu einem dicken Krystallbrei wird, der von den Krystallen getrennten alkoholischen Mutterlauge ist. Die Menge des gebildeten Anilins in Form einer leichtlöslichen Zinnchlorür-Verbindung enthalten. Das abfiltrierte p-Phenylendiaminchlorhydrat wird mit Wasser nachgewaschen, und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

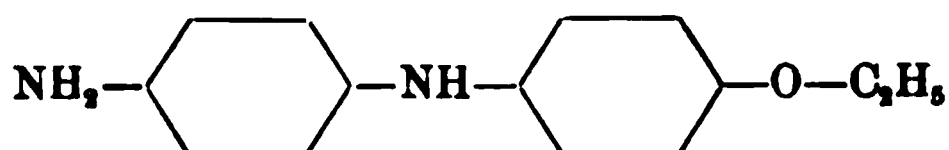
JACOBSON<sup>2</sup> hatte gefunden, daß bei der Reduktion von Azophenol durch Zinnchlorür und Salzsäure außer der Reduktion Umlagerungen vorkommen, so liefert das p-Äthoxyazobenzol



verschiedene Reduktionsprodukte, nämlich 1) 2-Amido-5-äthoxydiphenylamin



2) 4'-Äthoxydiphenylamin



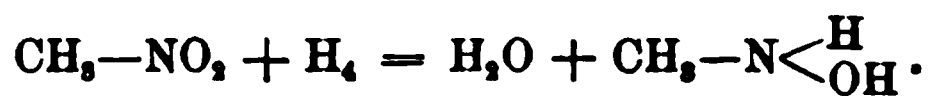
3) 4) p-Phenetidin. Später gelang JACOBSON und TURNBULL<sup>3</sup> aber

<sup>1</sup> -P. 80828. — <sup>2</sup> Ann, 287. 100.  
<sup>3</sup> 1. 894.

die glatte Reduktion von Azophenoläthern wie Benzalazophenetol in An-  
schluß an die Arbeit von WITT<sup>1</sup> so, daß sie zu einer Suspension von  
des Azophenoläthers in 10 ccm Alkohol 9 g krystallisiertes Zinnchlorür  
einmal hinzusetzten. Das sich von selbst erwärmende Gemisch wurde wieder-  
holt durchgeschüttelt und dann, wenn von selbst keine Erwärmung  
eintrat, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegange-  
war, endlich noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade am Steig-  
erhitzt. Man ließ dann abkühlen, fügte 40 ccm 12prozentiger Salzsäure  
hinzu und ließ 2 Stunden stehen.

#### b) In Gegenwart von wässriger Salzsäure.

Während die Darstellung des Phenylhydroxylamins fast nur in neutralen  
Lösungen (siehe Seite 1037 aber auch Seite 1071) ausführbar ist, gelang es VON  
MEYER, Nitromethan mit Zinnchlorür in saurer wässriger Lösung zu Methyl-  
hydroxylamin zu reduzieren. Wir führen dieses Ergebnis als erstes an, weil es  
daß diese Reduktionsmethode auch bei sehr empfindlichen Reaktionen ernst-  
Beachtung wert ist, wenn auch ihr Wert in Gegenwart von Alkohol  
mehr zur Geltung kommt. Er<sup>2</sup> überzeugte sich durch Vorversuche, daß  
nur ein Molekül Zinnchlorür zur Wirkung bringen durfte, und dafür zu  
hatte, daß niemals das Zinnchlorür, sondern stets der Nitrokörper im Über-  
schuß vorhanden war, wenn überhaupt Methylhydroxylamin entstehen sollte.



Um zu einem reinen Produkt zu gelangen, ist es weiter erforderlich, mit  
Zinnchlorür zu arbeiten, und die Durchführung der Operation so schnell  
möglich erfolgen zu lassen. Dazu werden je 1 Mol. Nitromethan und 1 Mol.  
Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure gelöst, und letztere Lösung wird un-  
fortdauerndem Umschütteln zu der Lösung des Nitrokörpers fließen gelassen.  
Die Erwärmung ist eine starke, und reguliert man die Reaktion zweckmäßig  
so, daß die Flüssigkeit niemals ins Sieden kommt. Sie enthält nun  
das Methylhydroxylamin mit seinen Kupferlösung reduzierenden Eigenschaften  
durch die seine Gegenwart so leicht zu erkennen ist.

Überhaupt gehen viele Reaktionen weit glatter als mit Zinn und Salzsäure  
mit saurer Zinnchlorürlösung vor sich. Diese Beobachtung rührt von  
SPIEGELBERG<sup>3</sup> her. Er verfuhr bei seinen Arbeiten so, daß zur  
sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 g Zinn im Liter enthält, die zu re-  
duzierende Nitroverbindung gesetzt wurde. In der Regel tritt schon, ohne  
Erwärmen nötig, beim Umschütteln die Reaktion ein, die bei Anwendung  
einigermaßen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Übersieden  
der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, veranlaßt

<sup>1</sup> B. 27. 2352. — <sup>2</sup> B. 24. 3531.

<sup>3</sup> B. 11. 35.

versuchen, ob sie sich nicht zur quantitativen Bestimmung der organischen Verbindungen verwenden lasse. Die Umsetzung im Sinne der Gleichung



läßt sich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten Menge, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu bestimmen ist, der Gehalt an  $\text{NO}_2$  in der Nitroverbindung berechnen. Mit festen Körpern arbeitet man im Einschlußrohr bei Wasserbad-

temperatur. Die Einwirkung berechneter Mengen Zinnchlorür erkennt man durch seine Anwesenheit durch Quecksilberchlorid nicht mehr werden kann.

Man hat die Erfahrung gelehrt, daß ein Verhältnis von 40 g 100 ccm reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,17) mit das beste für die Reduktion ist, von dem im Spezialfall aber auch abgewichen wird. In einem auffallenderweise versagten Reichspatent folgende Methode der Reduktion des Perchlormerkaptans  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  zu Thiophosgen. 1 Teil Perchlormerkaptan werden mit einer Lösung von 27 Teilen Zinnsalz in 10 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Wasser 12 Stunden bei 30—35° unter kräftigem Umrühren digeriert und  $\text{CSCl}_2$  wird hernach abgehoben oder direkt abdestilliert. Wer einmal Thiophosgen nach den Angaben von RATHKE<sup>3</sup> durch Perchlormerkaptan mit pulverförmigem Silber — alle anderen Mittel erwiesen sich als noch weniger brauchbar — dargestellt hat, obgleich das Patent nicht erteilt wurde, den Fortschritt der Kunst des Reduzierens in den dazwischen liegenden Jahren nicht hatte.

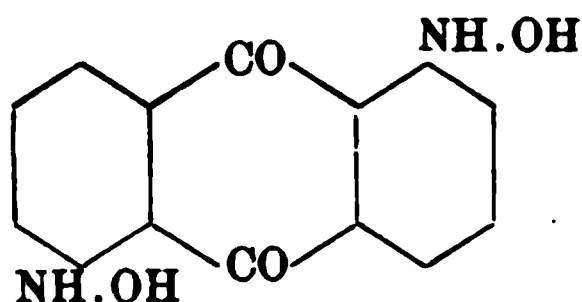
Es ist auch eines der wenigen Mittel, mit deren Hilfe man Nitrobasen (siehe Seite 1062) zu falsbaren Produkten zu reduzieren vermag. H. LELLMANN und MAYER<sup>4</sup> nach vielen vergeblichen Versuchen mit Dinitrodibenzylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$ , als sie 3 g dieses Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölbchen unter Kühlung mit Eiswasser Eisessig und schließlich allmählich konzentrierte Salzsäure zugeben. Von Eisessig und Salzsäure ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln im Eiskübeln, da eine plötzliche Reaktion vermieden werden muß. Die Umsetzung langsam vor sich, und ist beendet, wenn sich keine Färbung des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystallinischen Doppelsalz mehr zeigen, was mehrere Stunden Zeit erfordert. Zur Base behandelten sie das Zinndoppelsalz mit überschüssigem Ammonium, und krystallisierten das Zurückbleibende aus Benzol um. In dieser Art verwendeten es BRUNNER und WITT.<sup>5</sup> Orthodinitro-

— <sup>3</sup> P. A. 5430.

204. — <sup>4</sup> B. 25. 3584.

5.

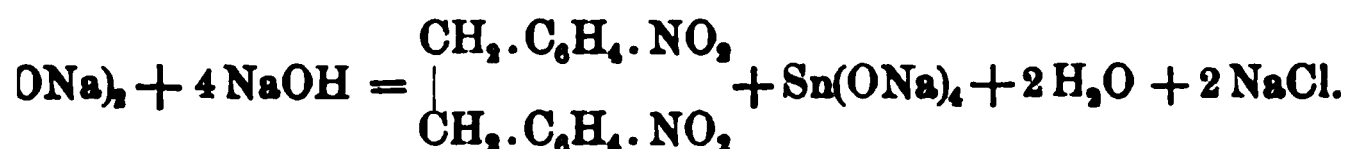
t und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Natronlauge von 34° Bé. versetzt, wobei unter geringer Erwär-  
 der Nitrokörper alsbald mit tiefblauer Farbe in Lösung  
 1 dann mit 1 Liter Wasser, filtrierten von einer geringen  
 Nitrokörpers in eine Mischung von 1 Liter konzentrierter  
 r Wasser hinein, wobei sich die Hydroxylaminverbindung  
 schlag abscheidet. Derselbe wird abfiltriert, gewaschen,  
 rassers und eventueller Verunreinigungen (Isomere, u. s. w.)  
 Aceton extrahiert, dann in heißem Pyridin gelöst, und  
 wenig Methylalkohol versetzt, worauf sich beim Erkalten  
 minanthrachinon,



Nadeln mit grünem Metallschimmer in vollkommen reinem

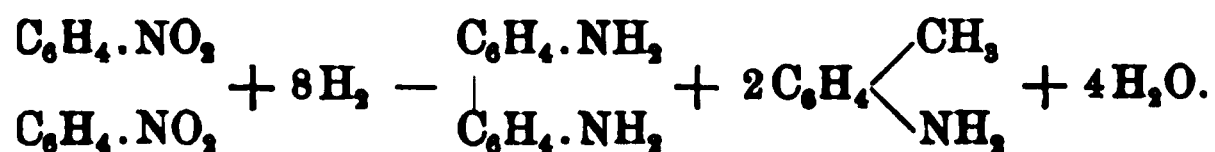
er wohl ganz vereinzelt gebliebene Beobachtung ROSERS  
 ihrt.

entsteht nach ihm<sup>1</sup> bei der Einwirkung einer alkalischen  
 auf Paranitrobenzylchlorid. Die Umsetzung findet nach  
 statt:



die Zinnoxidullösung entchlörend, ohne die Nitrogruppen  
 digeriert zur Ausführung der Reaktion z. B. 1 kg  
 id mit einer Lösung von 1 kg Zinnchlorür in 5 kg kon-  
 ge 1 Stunde bei 80—90° und filtriert das Dinitrodibenzil  
 gewaschen, gepreßt und getrocknet wird.

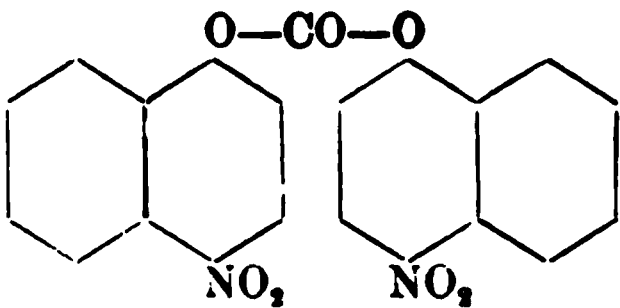
stung seien noch die folgenden angefügt. Wie FRANCIS<sup>2</sup>  
 dibenzylbenzidin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure  
 der folgenden Gleichung zersetzt:



rsetzung tritt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure  
 ir in warmer Lösung ein. Mit Zinkstaub und Eisessig  
 die Reduktion langsam vor sich, und beim Hinzufügen

von Wasser zu der Mischung scheidet sich eine schmutzigweiße halbfeste Masse aus. Diese liefert beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus kochendem Chloroform eine kleine Menge an ziemlich reiner Amidoverbindung, als Diamidodibenzylbenzidin (siehe dazu aber Seite 1063).

Nach REVERDIN und KAUFMANN<sup>1</sup> sind die Nitrogruppen in *α*-naphthylkarbonat



Reduktionsmitteln gegenüber so widerstandsfähig, daß ihnen die Darstellung der entsprechenden Amidoderivate überhaupt nicht gelungen ist. ANSCHÜTZ und SCHULHÖFER und MEYER<sup>2</sup> fanden in der Nitroindazolkarbonsäure einen Körper, dessen Nitrogruppe sich gegen Reduktionsmittel, selbst gegen alkoholische Zinnchlorürlösung, völlig widerstandsfähig erwies.

Im Vorangehenden finden wir näheres über folgende Reduktionen:

Aceton und Hydroxylamin aus Dinitropropan . . . . .	
Äpfelsäureester aus Oxallessigester . . . . .	
Äthan aus Jodäthyl . . . . .	
„ „ Äthylalkohol . . . . .	
Äthylalkohol aus Diäthylperoxyd . . . . .	
Akrose aus Akroson . . . . .	
Amidoacetanilid aus Nitroacetanilid . . . . .	
Amidoantipyrin aus Nitrosoantipyrin . . . . .	
Amidobenzaldehyd aus Nitrobenzaldehydbisulfitnatrium . . . . .	
Amidobenzamid aus Nitrobenzamid . . . . .	
Amidobenzoesäure aus Nitrophthalsäure . . . . .	
Amidobenzolsulfosäure aus Bromamidobenzolsulfosäure . . . . .	
Amidobenzoylmalonester aus Nitrobenzoylmalonester . . . . .	
Amidobenzylanilin aus Nitrobenzylanilin . . . . .	
Amidobenzylidenphenylhydrazon aus Nitrobenzylidenphenylhydrazin . . . . .	
Amidobenzylphenylhydrazin aus Nitrobenzylphenylnitrosamin . . . . .	
Amidobenzylsulfosäure aus Nitrobenzylsulfosäure . . . . .	
Amidocinnamenylakrylsäure aus Nitrocinnamenylakrylsäure . . . . .	
Amidoguanidin aus Nitroguanidin . . . . .	1050.
Amidohydroximsäure aus Nitrohydroximsäure . . . . .	
Amidonaphtol aus Benzolsulfosäureazonaphtolkalium . . . . .	
„ „ Nitronaphtolbarium . . . . .	
Amidonitrochlorbenzol aus Dinitrochlorbenzol . . . . .	
Amidonitrotoluol aus Dinitrotoluol . . . . .	
Amidophenol aus Axoxyphenol . . . . .	
Amidophenol aus Nitrobenzol . . . . .	
„ „ Nitrophenol . . . . .	1005. 1013.
Amidophenoxylessigsäure aus Nitrophenoxylessigsäure . . . . .	1042.
Amidophenetidin aus Nitrophenetidin . . . . .	

<sup>1</sup> B. 28. 3050 siehe auch z. B. Ann. 175. 160.  
<sup>2</sup> Ann. 264. 131.



# Reduzieren.

1073

	Seite
trobenzoesäure . . . . .	1055
Nitrotoluolsulfoclorid . . . . .	1063
Nitroximsäureester . . . . .	1063
aus Dichlormalemanilochlorid . . . . .	993
Didonitrophenetol . . . . .	1020
aus Chrysoidin . . . . .	946. 1003. 1017. 1026
anthrachinon . . . . .	1034
anthrachinon . . . . .	1033
Anthracensulfosäure . . . . .	970
milin . . . . .	978
monaphtholdisulfosäure . . . . .	1024
l . . . . .	1127
l . . . . .	1027
l . . . . .	954
l . . . . .	1002
l . . . . .	1036. 1069
Dinitrosostilbensdisulfosäure . . . . .	964
in . . . . .	945. 1046
trobenzoesäure . . . . .	1046
zol . . . . .	951
aus Nitrobenzoldisulfosäure . . . . .	943. 960. 1036. 1038
Nitrodimethylanilin . . . . .	961
non . . . . .	1002. 1048
. . . . .	943. 987. 1047
. . . . .	1023
. . . . .	953
. . . . .	967
. . . . .	1011
Benzolsulfonnitramid . . . . .	1052
lanilsäure . . . . .	1070
nsäure aus Benzoylamidoximsäure . . . . .	991
dehyd . . . . .	1048
chlorid . . . . .	979. 992
komper . . . . .	944
chlorid . . . . .	979
ylchlorid . . . . .	993
hylon . . . . .	999
. . . . .	1049
zol . . . . .	1030. 1062
nnitrobenzol . . . . .	1030. 1062
rysen . . . . .	973
ogluzin . . . . .	994
. . . . .	950
ncymolsulfosäure . . . . .	1041
. . . . .	1018
osäure aus Dinitroanthrarufindisulfosäure . . . . .	1015
robenzol . . . . .	1036
robenzyl . . . . .	1043
s Nitrobenzylacetal . . . . .	1059
is Dinitrodibenzylanilin . . . . .	1067
aus Dinitrodibenzylbenzidin . . . . .	1063. 1072
n aus Dinitroanthrachinon . . . . .	1014. 1056
ndisulfosäure aus Dinitroanthrarufin . . . . .	1026
s Dinitrodiphenylanilin . . . . .	954
us Dinitrohydroximsäure . . . . .	1064
rostilben . . . . .	1022
. . . . .	1057
enzylketon . . . . .	987
robenzylanilin . . . . .	959
us Dichlorzyllochinon . . . . .	1023
Naphtoesäure . . . . .	998

<i>Dihydrophthalsäure</i> aus <i>Phtalsäure</i> . . . . .			
<i>Dihydroresorcin</i> aus <i>Resorcin</i> . . . . .			
<i>Dihydroxylaminanthrachinon</i> aus <i>Dinitroanthrachinon</i> . . . . .			
<i>Dimethyläthyltoluol</i> aus <i>Dimethylacetyltoluol</i> . . . . .			
<i>Dimethylantrahydrochinon</i> aus <i>Dimethylanthrachinon</i> . . . . .			
<i>Dimethylarsin</i> aus <i>Kakodylchlorid</i> . . . . .	1030.		
<i>Dimethylharnsäure</i> aus <i>Bromtheobromin</i> . . . . .			
<i>Dimethylpyrrolin</i> aus <i>Dimethylpyrrol</i> . . . . .			
<i>Dimethylstilbazolin</i> aus <i>Dimethylstilbazol</i> . . . . .			
<i>Dinaphtylsulfid</i> aus <i>Dinaphtylsulfon</i> . . . . .			
<i>Dinitroamidophenol</i> aus <i>Trinitrophenol</i> . . . . .			
<i>Dinitroanilin</i> aus <i>Trinitrobenzol</i> . . . . .			
<i>Dinitroarsenobenzol</i> aus <i>Nitrophenylarsinsäure</i> . . . . .			
<i>Dinitroazoxybenzol</i> aus <i>Dinitrobenzol</i> . . . . .			
<i>Dinitrodibenzil</i> aus <i>Nitrobenzylchlorid</i> . . . . .			
<i>Dinitromethan</i> aus <i>Dibromdinitromethan</i> . . . . .			
<i>Dinitrophenyldisulfid</i> aus <i>Nitrobenzolsulfosäure</i> . . . . .			
<i>Dinitrotoluidin</i> aus <i>Trinitrotoluol</i> . . . . .			
<i>Dioxyanthrachinon</i> aus <i>Trioxyanthrachinon</i> . . . . .			
<i>Diphenyläthan</i> aus <i>Diphenyltrichloräthan</i> . . . . .			
<i>Diphenyldisulfhydrat</i> aus <i>Diphenyldisulfochlorid</i> . . . . .			
<i>Diphenylessigsäure</i> aus <i>Benzilsäure</i> . . . . .			
<i>Diphenylkarbinol</i> aus <i>Benzophenon</i> . . . . .			
<i>Diphenylpyrazol</i> aus <i>Diphenylpyrazolon</i> . . . . .			
<i>Diphenylsulfid</i> aus <i>Diphenylsulfon</i> . . . . .			
<i>Essigsäure</i> und <i>Hydroxylamin</i> aus <i>Äthylnitrolsäure</i> . . . . .			
<i>Essigsäurebenzylester</i> aus <i>Benzaldehyd</i> . . . . .			
<i>Glutarsäure</i> aus <i>Trioxyglutarsäure</i> . . . . .			
<i>Heptylsäure</i> aus <i>Mannosekarbonsäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydroäthylpyridin</i> aus <i>Äthylpyridin</i> . . . . .			
<i>Hexahydrobenzoesäure</i> aus <i>Benzoessäure</i> . . . . .	984.		
„ „ <i>Tetrahydrobenzoesäure</i> . . . . .			
„ „ <i>Oxyhexamethenkarbonsäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydrochinolinsäure</i> aus <i>Chinolinsäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydrodiäthylbeoxylaminkarbonsäure</i> aus <i>Diäthylbenzylaminkarbonsäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydrodiäthylaminkarbonsäure</i> aus <i>Diäthylaminkarbonsäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydromethyldioxybenzoesäure</i> aus <i>Methyldioxybenzoesäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydronikotinsäure</i> aus <i>Chinolinsäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydrooxybenzoesäure</i> aus <i>Oxybenzoesäure</i> . . . . .			
<i>Hexahydroxylol</i> aus <i>Dimethylchinit</i> . . . . .			
<i>Hexaoxyanthrachinon</i> aus <i>Dinitroanthrachinon</i> . . . . .			
<i>Hexaoxyanthrahydrochinon</i> aus <i>Hexaoxyanthrachinon</i> . . . . .			
<i>Hexaoxyanthrachrysondisulfosäure</i> aus <i>Dinitroanthrachrysondisulfosäure</i> . . . . .			
<i>Hydrazinsulfat</i> aus <i>Diazoessigester</i> . . . . .			
<i>Hydrazobenzol</i> aus <i>Azobenzol</i> . . . . .			
„ „ <i>Nitrobenzol</i> . . . . .			
<i>Hydrazodikarbonamid</i> aus <i>Azodikarbonamid</i> . . . . .			
<i>Hydrazodimethylanilin</i> aus <i>Azodimethylanilin</i> . . . . .			
<i>Hydrazoessigsäure</i> aus <i>Diazoessigester</i> . . . . .			
<i>Hydrierter Alkohol</i> aus <i>Isophoron</i> . . . . .			
<i>Hydroberberin</i> aus <i>Berberin</i> . . . . .			
<i>Hydrochinon</i> aus <i>Chinon</i> . . . . .	965.	1005.	
<i>Hydroxylamin</i> aus <i>Äthylnitrolsäure</i> . . . . .			
„ „ <i>Dinitropropan</i> . . . . .			
„ „ <i>Dinitroheptylsäure</i> . . . . .			
„ „ <i>Salpetersäureester</i> . . . . .			
<i>Hydroxylaminbenzoesäure</i> aus <i>Nitrobenzoesäure</i> . . . . .			
<i>Hydroxylaminbenzylalkohol</i> aus <i>Nitrobenzylalkohol</i> . . . . .			
<i>Hydroxylaminphenylmilchsäureketon</i> aus <i>Nitrophenylmilchsäureketon</i> . . . . .			
<i>Indigo</i> aus <i>Isatin</i> . . . . .			
„ „ <i>Isatinanilid</i> . . . . .			

	Seite
id	976
aus Nitroisobutylglycerin	989
mid	1033. 1034
	1028
benzylhydrazin	994
n	995
	979
amtsäureester	1019
s	1032
	993
	1034
ilkin	978
	967
	1029
	977
	970
itromethan	1066
Mesityloryd	988
Methylphenylnitrosamin	1053
Naphtalindisulfochlorid	1051
aphtalinsulfochlorid	999. 1035
phtalin	1013
us Nitronaphtalindisulfosäure	1026
e aus Dinitronaphtalin	1025
Dinitronanthrachinon	1025
nitromesitylen	1030
rostilben	1022
il	958. 1007. 1068
Nitrobenzolsulfosäure	1024
Nitrocumochinon	1023
non aus Dinitroanthrachinon	1007
uol	959
uanidin	1054
	986
aus Dihydroisokumarinkarbonsäure	972
lung von	952
äthylnitrochinolin	1060
rin	969
rimethylencyanid	977
nanthron	956
isobenzol	1065
benzoesäure	1059
benzol	956
ilkin	1007. 1045. 1061
caminsäure	1035
trobenzol	948. 1031. 1034. 1039
ylphenylnitrosamin	1053
amenglidenphenylhydraxon	996
triazol	1000
rid	974
lure	1017
re	985
	1048
	978
	977
	967
idm	1005
	1035
nd	1053
	1056
thun	1041

## Sulfonieren.

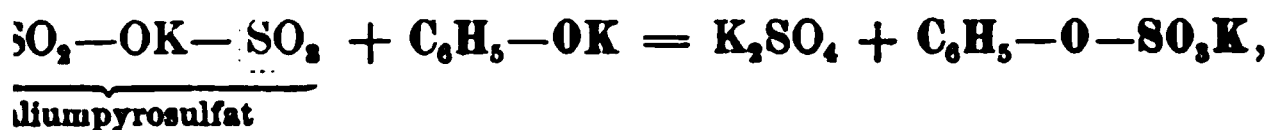
ung des Restes  $\text{SO}_3\text{H}$  kann bewirkt werden durch:

*mlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze,  
und Sulfite,  
ydrin  
tem Wege.*

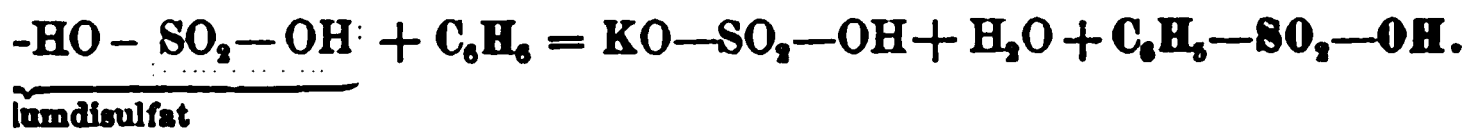
„Polysulfate“ haben wir einen Abschnitt über die Gewinnung aus den Reaktionsgemischen eingeschaltet.

an sich der Schwefelsäure als Sulfonierungsmittel, so wird sich fonierenden Wirkung häufig auch die ihr innewohnende Kraft, stanzen zerstören zu können, geltend machen. Ähnliches gilt ychlorid. Diesem Übelstande auf chemischer Grundlage ent- hat in neuester Zeit LAMBERT mit Erfolg versucht, indem er Polysulfate zu ersetzen vorschlägt, und wo sich dieser Weg t, wird sich seine Benutzung wohl empfehlen.

en Seite 574, daß das von BAUMANN vorgeschlagene Kaliumpyrosulfat der Kaliumsalze von Schwefelsäureestern dient



n wir sehen, wie das von LAMBERT vorgeschlagene Monokalium- bzw. alfat zur Gewinnung von Sulfosäuren dient



en wird also ein mit Kaliumsulfat lose verbundener Komplex auf s übertragen. Ist es da nicht vielleicht möglich, auch andere anorga- it geeigneten, verhältnismäßig lose gebundenen Bestandteilen des heranzuziehen, diesen weniger fest gebundenen Teil auf organische u übertragen?

Ist das zu sulfonierende Molekül an sich der Zerstörung durch die Schwefelsäure nicht ausgesetzt, sondern nur, solange es einen bestimmten Atomkomplex enthält, so wird man auf indirektem Wege zum Ziele zu kommen suchen müssen. So wird im französischen Brevet 272 726 empfohlen, da es nicht gelingt, eine Sulfosäure des Metaoxybenzaldehyds, weil der Aldehyd von Schwefelsäure zersetzt wird, zu erhalten, so zu verfahren, daß man von dem gegen Schwefelsäure beständigen Metaamidobenzaldehyd ausgeht. Man löst 20,1 kg von diesem in 500 Liter Wasser und setzt 40 kg Schwefelsäure von 66° B. zu, worauf man auf 0° abkühlt. Alsdann giebt man eine wässrige Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit zu, und erhitzt nach zwölfstündigem Stehen allmählich zum Sieden. Nach beendeter Stickstoffentwicklung neutralisiert man mit Kreide und filtriert vom Gips ab, wodurch man zu einer wässrigen Lösung von metaoxybenzaldehydsulfosaurem Calcium kommt. Hier wird also eine beständige Amidoverbindung sulfoniert, und hernach die Amidogruppe über die Diazoverbindung hinweg durch Hydroxyl ersetzt.

Eine ganz andere Art des indirekten Arbeitens, um zu Sulfosäuren zu gelangen, besteht in der Oxydation von Sulfhydraten und ähnlichem zu diesen Säuren. So kann man zufolge dem Deutschen Patent 70 296 den größten Teil der Polysulfosäuren des Naphtalins dadurch erhalten, daß man Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren mit Oxydationsmitteln behandelt. Ausführliches über das ganze Verfahren finden wir bei den Oxydationsmitteln Seite 865. Zu den Schwefelverbindungen kommt man leicht durch Behandeln von Diazoverbindungen mit Xanthogenaten. Da die Oxydation in der Lösung erfolgt, in der man die Schwefelverbindungen sich hat bilden lassen, ist das Verfahren durchaus bequem.

Es sei hier auch daran erinnert, daß Sulfogruppen ähnlich wie Nitrogruppen in ihrer Nähe sitzende Halogenatome austauschsfähiger machen. So machen nach dem Deutschen Patent 72 336 am Naphtalinkern sitzende Sulfogruppen neben ihnen vorhandene Chloratome, die sich in der  $\alpha$ -Stellung befinden, leichter beweglich, und z. B. durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak bequem gegen den Amidrest austauschbar. Wie das Chlor verhält sich hierbei auch das Brom. Daher sind durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\alpha$ -chlornaphtalinsulfosaure Salze  $\alpha$ -naphtylaminsulfosaure Salze dargestellt, wobei etwa folgender Art verfahren wurde. 100 kg  $\alpha_1, \alpha_3$ -chlor- oder bromnaphtalinsulfosaures Natrium wurden mit 300 Liter 25 prozentigem Ammoniak 7 Stunden auf 200—210° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse läßt sich hierauf die gebildete Amidonaphtalinsulfosäure durch Ansäuern mit Salzsäure fällen.

Eine ganz andere Art der Einführung der Sulfogruppe beruht auf der Einwirkung der schwefligen Säure oder ihrer Salze auf nitrierte aromatische Körper, eine Methode, die seit dem Jahre 1851 bekannt ist. Sind mehrere Nitrogruppen im Ausgangsmaterial vorhanden, so wird wohl nur eine von ihnen durch den Sulfocrest ersetzt, und die weiteren bleiben bald unverändert, bald werden sie zur Amidogruppe reduziert, bald werden sie sogar ganz eliminiert und durch Hydroxyl ersetzt. Neben den Nitrogruppen vorhandene Chloratome überstehen oft, man möchte sagen auffälligerweise, den Umsetzungsprozeß, obgleich man erwarten könnte, daß sie, durch die Nitrogruppen beweglich gemacht, vor diesen sich mit dem Sulfit umsetzen würden, wie sie es mit

wenn sie ausenständig sind, wofür wir hernach ebenfalls ein

der SANDMEYERSchen Reaktion gelingt es, den Rest der an aromatische Atomkomplexe zu bringen. Das führt in Sulfinsäuren. Ihre Oxydation zu Sulfosäuren vollzieht sich als die Methode überhaupt nur zum Zweck der Darstellung ausgearbeitet worden ist.

schweflige Säure und Formaldehyd auf Phenole und auch dungen gleichzeitig einwirken, so geht in das Ausgangst  $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$  hinein. Man kommt dadurch zu Sulfo-rom Methan herleiten, womit diese Gruppe von aliphatischen allerdings aromatische Reste an sich tragen, nun auch leicht den ist, wie wir sehen werden.

### Schwefelsäure.

elsäure gelangt zur Anwendung a) als konzentrierte Schwefel-ohne Zugabe poröser Körper, b) als rauchende Schwefelsäure, stärkung der Wirkung wohl auch noch Phosphorsäureanhydrid lfat zufügt, c) als monohydratische Säure, zu der man auch re setzt, d) im verdünnten Zustande.

#### a) Konzentrierte Schwefelsäure.

##### $\alpha$ ) Unter Zusatz poröser Körper. ~

ntrierte Schwefelsäure läßt man auf die zu sulfonierenden Kälte oder in der Wärme wirken. Dazu ist zu bemerken, nwirkung durch Zugabe von Infusorienerde oder Tierkohle ußerordentlich unterstützen ja öfters zu einer quantitativen

erwendung kommende Infusorienerde muß vor dem Gebrauch it Säure ausgezogen, gewaschen und geglüht werden. Doch e Sorten gleiche Wirkung, namentlich was die Zeitdauer der ichen dem aromatischen Ausgangsmaterial und der Schwefel-

Das Verfahren (siehe auch Seite 584) ist von WENDT<sup>1</sup> auf-üßert er sich darüber folgender Art.

ng der Schwefelsäure auf Verbindungen der aromatischen Reihe ehr verstärkt, daß man die Säure nicht direkt wirken, sondern von Infusorienerde aufsaugen läßt bzw. die betreffenden drei m in den Sulfonierungsraum hineinrührt, wo dann die Umsetzung len sich vollzieht. Bedingung hierzu ist, daß der aromatische oder gelöst sein muß, da nur in diesen Fällen die Wirkung erflächenspannungen in den Kapillaren der Diatomeenpanzer, elseitige Diffusion durch diese feinsten Röhrchen und Räume

bewirken, zur Geltung kommen kann. Daß hierbei eine eigenartige Wirkung der Kapillaren vorliegt, erhellt z. B. aus folgendem:

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina trockne Benzols und Schwefelsäure von 66° B. gut durch und fügt danach so viel trockne geglühte Infusorienerde hinzu, daß sich ein Brei bildet, der sich noch schütteln läßt, so ist nach 24 stündigem Stehen beinahe vollständige Sulfonierung eingetreten, und zwar entsteht allein Benzolmonosulfosäure. Ausschließlich dieselbe Säure bildet sich auch und zwar quantitativ, wenn man zu einem Gewichtsteil Benzol 6 Teile Schwefelsäure von 66° B. fügt und sonst wie oben angegeben verfährt, hierbei ist aber das Durchschütteln vor der Zugabe der Infusorienerde unnötig. (Siehe jedoch auch die neuere Darstellung der Benzolmonosulfosäure mittels Polysulfat.)

In ganz analoger Weise verläuft die Sulfonierung des Xylols. Löst man Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 6 Teilen Schwefelsäure von 66° B. und verfährt wie beim Benzol angegeben, so bildet sich auch hier quantitativ und ausschließlich eine Monosulfosäure. Wird Anthrachinon in 4—5 Teilen Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und sonst wie voranstehend verfahren, so bildet sich Anthrachinondisulfosäure. Beim Erwärmen bildet sich Monosulfosäure, aber in diesen beiden Fällen ist auch bei längerer Einwirkung keine vollständige Umsetzung zu erzielen.

Anilin giebt nach diesem Verfahren Monosulfosäure, ebenso  $\alpha$ -Naphthylamin. Benzidin liefert neben der Sulfosäure auch Benzidinsulfon. Nach 4 Tagen pflegt Geruch nach schwefeliger Säure aufzutreten, womit angezeigt wird, daß der Höhepunkt der Sulfonierung überschritten ist.

An die Stelle der Infusorienerde kann auch Tierkohle<sup>1</sup> treten. Unter diesen Umständen gelingt es ebenfalls, aromatische Verbindungen, welche sich sonst nur unter Anwendung höherer Temperatur oder stärkerer Säuren sulfonieren lassen, bei gewöhnlicher Temperatur bzw. nur mäßiger Temperaturerhöhung in Sulfosäuren überzuführen. Man löst z. B. 10 kg Naphtylamin in 50—60 kg gewöhnlicher Schwefelsäure, fügt dem Gemenge 2 kg gut ausgeglühte und gepulverte Tierkohle zu, und läßt ca. 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Sulfonierung ist nach Ablauf dieser Zeit beendet.

Das Verfahren scheint in wissenschaftlichen Laboratorien noch kaum Verbreitung gefunden zu haben, und werden hier noch die Sulfonierungen ohne die genannten beiden Zusätze ausgeführt. (Bemerkt sei, daß aromatische Nitrokörper auf diesem Wege nicht sulfoniert, sondern glatt oxydiert werden, siehe Seite 923.)

#### ß) Ohne Zusätze.

Daß Schwefelsäure auch ohne die genannten Zusätze in der Kälte, wenn auch unvollkommener sulfonierend wirkt, zeigte KEKULÉ<sup>2</sup> bereits im Jahr 1867. Er bewies jener Zeit in ganz unanfechtbarer Weise, daß, während man bis dahin seit LAURENT angenommen hatte, Phenol gehe durch Schwefelsäure überhaupt nicht in Sulfosäure, sondern in eine Estersäure, die Phenylschwefel-

<sup>1</sup> D. R.-P. 74639. — <sup>2</sup> Z. Ch. 1867. 199.



(1 Teil), wenn man es mit Schwefelsäure (1 Teil) einige Tage diese sondern zwei Phenolmonosulfosäuren liefert; eine der von seiner damals erst kürzlich bekannt gegebenen Theorie Verbindungen (siehe jedoch auch Seite 1084).

Man wird man aber die alleinige Wirkung der Schwefelsäure der Erhitzen unterstützen müssen, wobei die Temperatur, bei Sulfonierung vornimmt von großem Einfluß auf die Stelle, an der die Sulfogruppe im Kern der aromatischen Verbindungen bekannt war, daß, wenn man z. B. Naphtalin so mäßig, Naphtalins unangegriffen bleibt, mit 0,75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt,  $\alpha$ -Naphtalinmonosulfosäure entsteht; erhitzt man Teile Naphtalin und Schwefelsäure auf  $200^{\circ}$ , so erhält man  $\alpha$ -Naphtalinmonosulfosäure. Als beste Einwirkungstemperatur bei Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure<sup>1</sup> haben daher 80 bis  $100^{\circ}$  gegolten, die Einwirkung war, daß das Naphtalin nur in geschmolzenem Zustand in konzentrierter Schwefelsäure angegriffen wird. Um zu reichliche Monosulfosäure und Disulfosäuren zu vermeiden, war man hierbei genötigt, nur wenig Schwefelsäure, nämlich nur  $\frac{3}{4}$  bis gleiche Teile anzusetzen, wodurch wiederum bis zur Hälfte des Naphtalins unangegriffen blieb. Es entstehen aber  $\beta$ -Säuren in wesentlicher Menge und auch Calciumsalze, die als Calciumsalze hernach schwierig vollständig zu

Man im Jahre 1889<sup>3</sup> gefunden, daß sich Naphtalin viel vollständiger bei niedrigerer Temperatur, selbst bei  $15^{\circ}$  und darunter, zu verflüchtigen läßt, wenn man es nur in feinverteiltem Zustande mit dem Angriff der Schwefelsäure eine genügend große Oberfläche darbietet.

Bei so niedriger Temperatur bewirkt selbst ein bedeutender Zusatz von Schwefelsäure weder die Bildung von  $\beta$ -Säure noch von Disulfosäuren. Diese feine Verteilung des zu sulfonierenden Materials ist hauptsächlich allgemein empfehlenswert sein. Man lasse sich die Mühe verdriessen, grob krystallisierte Körper zu krystallisieren,<sup>4</sup> um durch Störung dieser erneuten zu einem fein verteilten Ausgangsprodukt zu kommen.

Man verfährt daraufhin jetzt beim Naphtalin so, daß man in einem mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablaufhahn 150 kg Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  B. auf ca.  $40^{\circ}$  erwärmt, alsdann 100 kg Naphtalin zusetzt, und beide so lange durchrührt, bis sich alles gelöst hat. Das schwimmende Naphtalin gelöst hat, was nach mehreren Tagen der Fall ist. Obgleich nun die Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure erst bei  $85^{\circ}$  in fester Form in starker Schwefelsäure sehr schwer löslich ist, doch als Rohsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur lange in flüssiger Form in der Schwefelsäure schwimmt, und man hernach sie aus dem Ablaufhahn ausfließen lassen kann. Nach einiger Zeit erstarren, so trennt man die entstandene Sulfosäure

— <sup>1</sup> SCHULZ, *Steinkohlenteerchemie* II. 496. — <sup>2</sup> D. R.-P. 50411.

von noch unangegriffen gebliebenem Naphtalin durch Auflösen in kaltem Wasser.

Wie selbst feine Verteilung nicht immer ausreicht, sondern man manchmal zu sulfonierenden Körper vorher in der Schwefelsäure geradezu lösen muß, ersehen wir daraus, daß es, wenn sich auch Diamidokarbazol leicht so sulfonieren läßt, daß man Diamidokarbazolsulfat mit konzentrierter Schwefelsäure bei 90° behandelt, trotzdem vorteilhafter sein soll, erst Sulfosäuren des Dinitrokarbazols<sup>1</sup> darzustellen und diese hernach zu reduzieren. Doch läßt sich Dinitrokarbazol eben nur unter bestimmten Bedingungen gut sulfonieren, einmal bei 120° schon wieder Zersetzung der entstehenden Sulfosäuren eintritt. Für einen guten Erfolg ist ein größerer Schwefelsäureüberschuß nötig, und weiter muß hier durch langsames Eintragen des Dinitrokarbazols in die Säure dafür Sorge getragen werden, daß es vor Beginn der Sulfonierung bereits in der Schwefelsäure vollkommen gelöst ist, da ungelöste Teile sich der Sulfonierung entziehen. Die beste Sulfonierungstemperatur, um zur Monosäure zu kommen, liegt zwischen 95 und 100°. Je länger man erwärmt, desto mehr Disulfosäuren entstehen. Da jedoch die Disulfosäuren in Schwefelsäure jeder Konzentration leicht löslich sind, während sich die Monosäuren nur in ganz konzentrierter oder sehr verdünnter Säure lösen, so setzt man hernach zum Sulfonierungsgemisch nur soviel Wasser, daß sein spez. Gew. auf 1,3 bis 1,4 gebracht wird, worauf sich in der Kälte die Monosäuren so gut wie vollständig abscheiden, die in Form ihrer im Wasser schwerlöslichen Natriumsalze leicht weiter gereinigt werden können.

SEMPOTOWSKI<sup>2</sup> teilt mit, daß Äthylbenzol sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwer, in warmer wohl leicht, aber unter Bildung zweier Sulfosäuren löse. Folgendes Verfahren liefert jedoch nach ihm nur p-Sulfosäure, so daß keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Äthylbenzol bis zum Sieden und läßt allmählich ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene weißgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten auf Zusatz von Eiswasser die Parasäure größtenteils aus; (den Rest gewinnt man mittels Bariumkarbonat).

Man kam vor der Methode von WENDT nach MICHEL und ADAR<sup>3</sup> zur Benzolsulfosäure am besten, wenn man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 20—30 Stunden in gelindem Sieden erhielt, wobei nach und nach  $\frac{4}{5}$  des angewandten Benzols in Lösung gehen.

Die Verwendung weit höherer Temperaturen ersehen wir aus folgendem. Erhitzt man nach JACOBSEN und WIERSS<sup>4</sup> Orthotoluylsäure mit der fünffachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure 2—3 Stunden auf 160°, so wird die kaum gefärbte Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Fügt man nur wenig Wasser (wohl besser Eis) hinzu und kühlt auf 0° ab, so erstarrt das ganze nach einiger Zeit zu Krystallen, von der Formel  $C_6H_3 \begin{cases} SO_3H & (1) \\ CH_3 & (2) \\ COOH & (3) \end{cases}$  von denen sich die überschüssige Schwefelsäure absaugen läßt.

<sup>1</sup> D. R.-P. 128854. — <sup>2</sup> B. 22. 2663. — <sup>3</sup> B. 10. 585. — <sup>4</sup> B. 16. 1959.

von Umlagerungen, wenn bei hohen Temperaturen sulfoniert die Gewinnung der Parachinolinsulfosäure. Durch direkte Sulfonierung von Chinolin sind anfangs nur Ortho- und Metasulfosäure sowie diese erhalten worden. Bei mehrtägigem Erhitzen von Chinolin in Gegenwart einer Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhält man schließlich die Chinolinorthosulfosäure<sup>1</sup> nebst wenigen Proportionen Metasäure, bei Steigerung der Temperatur auf 140—150° der letzteren<sup>2</sup> zu. Erhitzt man das Gemenge der beiden Sulfosäuren mit dem  $1\frac{1}{2}$ —2fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure auf 200—240° oder besser mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure 18 Stunden im Einschlußrohr auf 250°, oder wendet man auch eine entsprechend grössere Menge rauchender Schwefelsäure an, so entstehen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chinolindisulfosäuren.<sup>3</sup> Im Jahre 1887 hat man festgestellt, daß, wenn man Ortho- und Metachinolinsulfosäure in rauchender Schwefelsäure gelöst auf eine nahe an 300° liegende Temperatur vollständig in die mit ihnen isomere Parasulfosäure<sup>4</sup> umlagern, die Sulfonierung eintritt.

Beobachtung hin kann man nun natürlich direkt vom Chinolin zur Sulfosäure gelangen, wozu man folgender Art verfährt. Ein Gemenge von 100 g Chinolin und 70 kg Schwefelsäure von 66° B. wird in einem auf einem Metallbad versehenen gußeisernen Kessel während 25—280° erhitzt. Darauf wird die Säuremischung in Wasser zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren vom Gips werden die klaren Filtrate auf ca. 100 Liter eingeeengt und so lange mit Wasser versetzt, bis auf weiteren Zusatz auch beim Kochen kein Gips mehr ausfällt. Die dann wiederum filtrierte Lösung wird auf 25° B. eingeeengt und erhalten gelassen, worauf die Chinolinparasulfosäure sich in Form eines Öls abscheidet. Die noch in der Mutterlauge enthaltenen Sulfosäuren gewinnt man zweckmäßig durch Eindampfen zur Trockne und fraktionieren mit dem doppelten Volumen Spiritus, und 12 stündlich umrühren, wobei sich die Säure allmählich in körnigem Zustand abscheidet.

Die Sulfonierung von Säuren kann es vorteilhaft sein, statt von den Säuren aus, sondern von deren Kaliumsalzen auszugehen, und ebenso kann es auch auf die Reaktion sehr begünstigen, wenn man statt freier Säure ein Kaliumsalz sulfoniert. (Siehe bei rauchender Schwefelsäure.)

Man wird man die Beendigung der Sulfonierung daran erkennen, daß das Reaktionsgemisch als im alkalischen Wasser vollständig löslich ist.

Man sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf komplizierter zusammengesetzte Phenole je nach der Temperatur sich wirklich, wie einst LAURENT annahm, verschiedene Sulfosäuren bilden können, wenn das also auch beim

13. — <sup>2</sup> B. 14. 442 und 15. 1979.  
14. — <sup>3</sup> B. 19. 996. — <sup>4</sup> D. R.-P. 40901.

t der rauchenden Schwefelsäure an SO<sub>3</sub>.

Gewichtsteile an SO <sub>3</sub> in Proz.	100 Gewichtsteile enthalten SO <sub>3</sub> in Proz.		
	gesamt	frei	gesamt
	81,6	32	87,5
	82,0	34	87,9
	82,4	36	88,2
	82,7	38	88,6
	83,1	40	89,0
	83,4	42	89,3
	83,8	44	89,7
	84,2	46	90,1
	84,5	48	90,4
	84,9	50	90,8
	85,3	52	91,2
	85,7	54	91,5
	86,0	56	91,9
	86,4	58	92,3
	86,8	60	92,5
	87,1		

alt der konzentrierten Schwefelsäure an SO<sub>3</sub>.

htsteile n Proz.	100 Gewichtsteile enthalten in Proz.		100 Gewichtsteile enthalten in Proz.	
	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>
65,3	87,0	71,0	94,0	76,6
65,6	87,4	71,4	94,4	77,0
66,0	87,8	71,7	94,8	77,4
66,1	88,0	71,8	95,0	77,5
66,5	88,4	72,2	95,4	77,9
66,8	88,8	72,5	95,8	78,2
66,9	89,0	72,6	96,0	78,3
67,2	89,4	72,9	96,4	78,7
67,6	89,8	73,3	96,8	79,0
67,7	90,0	73,4	97,0	79,2
68,1	90,4	73,8	97,4	79,5
68,4	90,8	74,2	97,8	79,8
68,5	91,0	74,3	98,0	80,0
68,9	91,4	74,7	98,4	80,3
69,2	91,8	75,0	98,8	80,6
69,4	92,0	75,0	99,0	80,8
69,7	92,4	75,4	99,4	81,1
70,1	92,8	75,8	99,8	81,4
70,2	93,0	76,0	100,0	81,6
70,6	93,4	76,3		
70,9	93,8	76,5		

ung gestaltet sich folgendermaßen:  
ben: Ein Oleum von 25,6 % SO<sub>3</sub>-Gehalt, eine Schwefelsäure  
O<sub>4</sub>, und daraus soll ein Oleum von 19 % SO<sub>3</sub> bereitet werden.

Gesucht:

Oleum von 19%  $\text{SO}_3$   
 $a = 85,1$ 

Gegeben:

Oleum von 25,6%  $\text{SO}_3$   
 $b = 86,3$ Schwefelsäure von 98,2%  
 $c = 80,1$ 

$$x = 100 \frac{b-a}{a-c} = 100 \frac{86,3-85,1}{85,1-80,1} = \frac{120}{5} = 24$$

d. h. zu 100 g Oleum von 25,6%  $\text{SO}_3$ -Gehalt müssen 24 g Schwefelsäure von 98,2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt gesetzt werden, um ein Oleum von 19%  $\text{SO}_3$  zu erhalten.

Man verwendet für Sulfonierungen rauchende Schwefelsäure aller Stärkgrade und sulfoniert auch direkt mit Schwefelsäureanhydrid. Als etwaiges Verdünnungsmittel für das Ausgangsmaterial kann hier wohl nur Sand in Betracht kommen (siehe weiterhin die Darstellung von Indigkarmin). Auch hat man der rauchenden Säure noch Phosphorsäureanhydrid als Verstärkungsmittel zugesetzt.

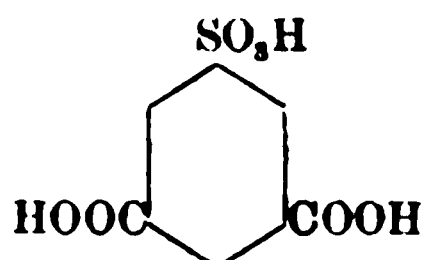
Die Anwendung rauchender Schwefelsäure bietet vor der gewöhnlichen den Vorteil, daß jede Nebenreaktion durch Wasser ausgeschlossen bleibt. Hat doch BENDER<sup>1</sup> gefunden, daß z. B. Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthols existieren, auf welche die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen nebst dem beim Sulfonieren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur geradezu entsulfonierend einwirkt, wofür wir weiterhin noch sonstige Beispiele kennen lernen. Die rauchende Schwefelsäure wirkt durch ihren Anhydridgehalt natürlich viel kräftiger sulfonierend als die gewöhnliche Säure. Öfters mag es sich zur Vermeidung einer gar zu weit gehenden Sulfonierung empfehlen, so zu verfahren, daß man den betreffenden Körper in monohydratischer Schwefelsäure löst und nun so viel rauchende Säure zugiebt, daß deren Anhydridgehalt gerade zur Erreichung der gewünschten Sulfonierungsstufe ausreicht, ein Verfahren, das an das Nitrieren mit Nitriersäure erinnert.

Ist der gewünschte Grad der Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure erreicht, so kann es nötig werden, zur Verhütung weiter gehender Einwirkung sofort mit dem Abstumpfen des freien Anhydrids zu beginnen. Dieses wird man durch Zufügen etwa 60—90 prozentiger Schwefelsäure bewirken. Auch kann man auf Eis oder im Notfall in Wasser gießen.

Den Verlauf einfacher Sulfonierungen mittels rauchender Säure erleben wir aus den Angaben BÖTTINGERS<sup>2</sup> aus dem Jahre 1878. Zur Sulfonierung der Parabrombenzoesäure wurde diese von ihm mit starker rauchender Schwefelsäure übergossen, in der sie sich leicht auflöst. Es ist etwa achtstündiges Erwärmen der Lösung auf 120—130° zur vollkommenen Überführung der Parabrombenzoesäure in die Sulfosäure erforderlich. Um von den Dämpfen der Schwefelsäure nicht belästigt zu werden, empfahl er als zweckmäßig, konzentrierteste aber nicht zu viel Schwefelsäure anzuwenden, und den Kolben mit einem Uhrglase zu bedecken. Die Operation ist beendet, wenn sich ein mittels eines Glasstabes herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit in Wasser klar auflöst. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde von ihm alsdann in kleinen

<sup>1</sup> B. 22. 994. — <sup>2</sup> Ann. 191. 18.

rößere Menge bewegtes Wasser gegossen — heute giefst  
, (siehe weiterhin). Unangegriffene Spuren von Parabrom-  
en sich in Form eines weissen Schaumes ab. Dieser wird  
klare Filtrat zur Entfernung der überschüssigen Schwefel-  
oder Calciumkarbonat erst in der Kälte, später in der  
n abgesättigt. Das gebildete Bariumsulfat oder der Gips  
andauernd mit heissem Wasser ausgewaschen, und die ver-  
ierauf zur Krystallisation eingedampft.  
utzte Isophtalsäure mit stark rauchender Säure auf 200°  
sulfoisophtalsäure .



mit nur 5% Anhydridgehalt dient zur Darstellung der  
säure.<sup>2</sup> Dazu werden 10 kg Naphtosulfon<sup>3</sup> in 80 kg Schwefel-  
gegebenen Konzentration unter Kühlung allmählich einge-  
ie Probe der Masse in Wasser klar löslich ist, trägt man  
ung von 120 kg Eis und 160 kg gesättigter Kochsalzlösung  
Abscheidung von naphtosulfonsulfonsaurem Natrium beginnt.  
nach GÜRKE und RUDOLPH<sup>4</sup> 1 Teil Naphtalin nach und  
rauchender Schwefelsäure, 24% SO<sub>3</sub> enthaltend, ein und  
ung noch einige Stunden auf 180°, oder trägt man 1 Teil  
teile rauchender Säure von 40% Gehalt an SO<sub>3</sub> mit der  
die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und  
unge auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden  
Naphtalintrisulfosäure.

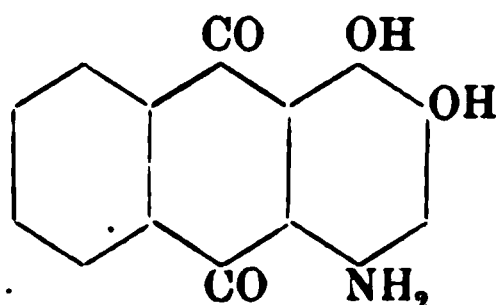
SENHOFER<sup>5</sup> ein wenig Naphtalintetrasulfosäure durch Er-  
talin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260°  
hre nach dieser Arbeit<sup>6</sup> wurde gefunden, daß die Dar-  
sulfosäure sehr glatt und gut von statten geht, wenn man  
phtalin langsam in 500 kg rauchender Schwefelsäure von  
nalt einträgt, und darauf im Ölbad auf 160° erhitzt. Nach  
Sulfonierung beendet und die Sulfonierungsmasse von derben  
trasulfosäure durchsetzt. Man giefst die Schmelze in Wasser,  
Kalk, führt das so gebildete Calciumsalz, nach dem Ab-  
s, durch Kochen mit Sodalösung ins Natriumsalz über und  
ne.

ung höher sulfonierter Körper mag es öfters vorteilhaft sein,  
: Art vorzugehen, wie es sich zur Gewinnung von α-Naphtyl-  
als geeignet erwiesen hat. Zu ihrer Darstellung soll  
ylamin in die Monosulfosäure<sup>7</sup> überführen. Dann wird  
bindung unter äußerer Kühlung in 3—4 Teile rauchender  
40% SO<sub>3</sub>-Gehalt eingetragen, und die Mischung langsam

— <sup>2</sup> D. R.-P. 57 388. — <sup>3</sup> Ann. 247. 344.  
281. — <sup>5</sup> B. 8. 1486. — <sup>6</sup> D. R.-P. 40 893.  
145.

man hierauf das Gemisch isomerer Sulfosäuren, das beim Schmelzen wird.

Wenn man beim Sulfonieren auf ein Zwischenprodukt zwischen dem Ausgangsmaterial und seiner Sulfosäure stoßen will, wie das z. B. in der Fall ist. Erhitzt<sup>1</sup> man dieses nämlich mit rauchender Schwefelsäure, bildet sich in erster Phase ein in kaltem Wasser schwer lösliches Produkt, welches erst beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in  $\alpha$ -Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Vermutlich kommt diesem Produkt die Konstitution eines Schwefelsäureesters oder einer ähnlichen Verbindung zu. Zur Darstellung und Isolierung des Produktes verfährt man in folgender Weise.  $\alpha$ -Amidoalizarin



Man kocht 10 Teile des Ausgangsmaterials mit zehnmal soviel rauchender Schwefelsäure von 18% Gehalt auf 100–120° erwärmt, bis eine Probe in kaltem Wasser unlöslich ist, beim Kochen aber sich mit schön carmosinroter Farbe auflöst. Die Schwefelsäureschmelze gießt man auf Eis und trennt durch Filtration von der Hauptmenge der Schwefelsäure. In verdünnter Kochsalzlösung wird das Produkt neutral. Im trockenen Zustande ein krystallinisches in kaltem Wasser unlösliches Pulver dar. Zu seiner Reinigung kann es mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, und nach dem Filtrieren aus der Lösung vorsichtig wieder mit Salzsäure ausgefällt werden. Das Zwischenprodukt mit Wasser oder verdünnten Säuren, so schön carmosinroter Farbe in Lösung, und nun kann durch Kaliumcarbonat oder Chlornatrium die  $\alpha$ -Amidoalizarinsulfosäure erhalten werden. Kocht man daher die durch Eingießen der Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit direkt auf, so kann man auch hier die  $\alpha$ -Amidoalizarinsulfosäure aussalzen.

Hier nochmals auf die oxydierende bzw. ringöffnende Wirkung der Schwefelsäure hingewiesen, über die wir bereits im Kapitel „Oxydation“ finden. Die Darstellung von Phtalsäure aus Naphtalin durch Oxydation mittels Schwefelsäure ist beschrieben, und hier reiht sich nun ein Verfahren zur Darstellung von Phtalsäure<sup>2</sup> aus Naphtalin an. Dazu löst man 100 Teile Naphtalin in 300 Teilen Oleum von etwa 20% Gehalt an SO<sub>3</sub>, 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure zugeibt. Die entstandene Lösung wird 10 Stunden lang auf 250° erhitzt. Mit dem Zeitverlaufe geht etwas Phtalsäure über. Zurück bleibt eine rotbraune Flüssigkeit, die man verdünnt, worauf man mittels kohlensauren Bariums die Schwefelsäure entfernt. Aus dem Filtrat erhält man

18. — <sup>2</sup> D. R.-P. 91202.

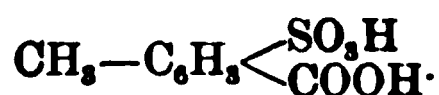


disulfophtalsaures Barium. Geht man bei diesem Verfahren mit der Temperatur nur auf 220°, so kommt man zum monosulfophtalsauren Barium. In allen diesen Fällen tritt also Ringspaltung ein, indem man vom zweiringigen Naphthalin zu den einringigen Phtalsäurederivaten gelangt.

Die Anwendung von Einschlussröhren wird selten nötig sein, indem man statt ihrer zu möglichst anhydridreicher Säure seine Zuflucht nehmen wird. Ausgeführt ist aber auch dieses Verfahren. So gaben LA COSTE und VALEUR<sup>1</sup> Chinolinmonosulfosäure mit der zweifachen Menge rauchender Säure in ein Einschlussrohr, steigerten die Temperatur bis 250° und kamen zu Chinolindisulfosäure.

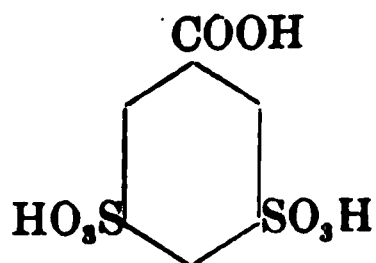
Auch reines Schwefelsäureanhydrid kann zum Sulfonieren dienen. Man erhält es am leichtesten durch Erwärmen möglichst anhydridreicher Säure. Ja mit ihm ist die erste aller Sulfonierungen ausgeführt worden. Denn MITSCHERLICH<sup>2</sup> kam in der Art zur m-Sulfobenzoessäure, daß er zu trockener Benzoessäure, die sich in einem Kolben befand, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure leitete. Während der Operation trat eine die Einwirkung befördernde starke Erwärmung des Gemisches ein, wie er hervorhebt.

Als FISCHLI<sup>3</sup> die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure leitete, wurden sie rasch absorbiert, und das Ganze bildete bald einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkte goß er das Produkt in Wasser und kam so zur Sulfoparatoluylsäure



HEINE<sup>4</sup> hat die schon erwähnte Sulfoisophtalsäure so erhalten, daß er Isophtalsäure in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterwarf und dieses Gemisch längere Zeit gelinde erhitze, bis es in eine dunkle homogene Flüssigkeit umgewandelt war. Er konnte sie nur als Sirup gewinnen, weil er sie aus Wasser zu krystallisieren versuchte. Während LÖNNIES<sup>5</sup> sie aus verdünnter Schwefelsäure in langen farblosen Nadeln oder Prismen erhielt, ein Verhalten, welches viele Sulfosäuren zeigen.

BARTH und SENHOFER<sup>6</sup> haben zuerst rauchende Schwefelsäure durch Zugabe von Phosphorsäureanhydrid in ihrer Wirksamkeit erhöht. Zur Disulfobenzoessäure



kamen sie, indem sie 10 g Benzoessäure mit 20 g Vitriolöl erwärmten und dieses Gemisch nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäure und 15 g sehr anhydridreicher Säure in einem Einschlussrohr auf 250° erhitzten.

<sup>1</sup> B. 19. 996. — <sup>2</sup> Poggend. Ann. 32. 227 siehe auch Ann. 148. 33.

<sup>3</sup> B. 12. 616. — <sup>4</sup> B. 13. 493.

<sup>5</sup> B. 13. 704. — <sup>6</sup> Ann. 159. 217.

ERZIG<sup>1</sup> lösten 1 Teil Mesitylen in 10 Teilen rauchender Säure durch 2—3 Tage auf 30—40°. In gleichmäßiger Umrührung 10 Stunden wurden 3—4 Teile P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugefügt. Dieses ist keine mühsige Vorsicht, da sonst oft partielle, sogar vollständige Zersetzung eintritt. Sie erhielten die Mesitylendisulfosäure auf diese Weise ganz frei von der Monosäure.

ROBENZEL<sup>2</sup> überzeugten sich, daß rauchende Schwefelsäure bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf Cinchoninsäure ist. Man erhält eine Monosulfosäure in einer Ausbeute von 70% der wasserfreien Cinchoninsäure im Einschlußrohr mit 20 g Natriumchlorid und 20 g Vitriolöl 6 Stunden auf 170—180° er-

hitzt. Als Reaktionsmittel kann bei diesem Sulfonieren wohl nur Sand in Betracht kommen. So verfuhr HEYMANN<sup>3</sup> bei seiner Synthese von Indigotin: 1 Teil Phenylglykokoll C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—HN—CH<sub>2</sub>—COOH in 20fachen Menge Sand fein verrieben, der hier den Zweck hat, die Reaktion des Glykokolls in die Schwefelsäure die lokale Überhitzung zu verhindern, und hierauf in die 20fache Menge rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt zu geben. Man erwärmt zwar derart, daß die Temperatur des Gemisches während des Prozesses 30° nicht wesentlich überschritt. Nach beendeter Reaktion kühlt man die Reaktionsmasse mit Schwefelsäure von 60% B., was durch Zugabe von Eis bewirkt wird, schließliche Zugabe von Kochsalz die Färbung des Indigkarmins, also des indigdisulfosauren

Indigotin. Bei Sulfonierungen von Basen gut thun, zur Milderung der Wirkung von ihnen lieber von ihren Salzen auszugehen. Hat man Indigotin erhalten, so wird man aber nicht immer an ihrer Stelle ihre Ammoniumsalze verwenden können, da das auf diese Weise in das Gemisch gebrachte Bisulfat den Wirkungsgrad der Schwefelsäure, welches Phosphorsäureanhydrids erhöht, wie wir einige Seiten später sehen werden.

21 kg Paraphenylendiaminsulfat<sup>4</sup> nach und nach unter fortwährender Umrührung in 80 kg rauchende Schwefelsäure mit ca. 25 Prozent Wassertragen. Hierauf wird die Masse auf 140° erwärmt und die Temperatur so lange gehalten, bis eine in Wasser gelöste und filtrirte Probe an Äther kein Paraphenylendiamin mehr abgibt. Nach dem Abgießen eingetretener, so wird das Produkt mit etwa 100 Liter eiskaltem Wasser verdünnt, worauf man durch Zusatz von Bariumkarbonat u. s. w. das freie Paraphenylendiamindisulfosauren Barium gelangt.

Nach WITT<sup>5</sup> die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies Paraphenylendiamin sehr heftig, und das Reaktionsprodukt enthält viele schwarze Punkte.

Aber der Prozeß verläuft ganz glatt bei der Behandlung von Paraphenylendiamin mit der rauchenden Säure. Die scharf getrocknete

1. — <sup>2</sup> M. Ch. 1. 845. — <sup>3</sup> B. 24. 1477. — <sup>4</sup> D. R.-P. 47426.

Verbindung wird fein gepulvert und portionsweise in die rauchende Säure von 20—25% Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Man unterbricht die Reaktion noch ehe die ganze auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, und gießt die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Die entstandene  $\alpha$ -Naphylaminsulfosäure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus und wird durch Überführen ins Calciumsalz u. s. w. gereinigt.

### Monohydratische Schwefelsäure.

Für manche Fälle der Sulfonierung eignet sich besonders die monohydratische Schwefelsäure, die man nach LUNGE am besten in folgender Art erhält. Man mischt gewöhnliche Schwefelsäure mit etwas rauchender Säure, so daß sie 98prozentig wird, und gewinnt durch ihr Gefrieren einige Monohydratkrystalle. Nunmehr kühlt man gewöhnliche möglichst konzentrierte Säure auf mindestens 0° ab, wirft von den Krystallen hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die so eingeleitete Krystallbildung beendet ist. Hierauf trennt man die Krystalle, die bei Zimmertemperatur zur 100prozentigen  $H_2SO_4$  zerfließen, von der Mutterlauge.

Die Benzidinmonosulfosäure,<sup>1</sup> welche technisch so wichtig geworden ist, weil die von ihr derivierenden Azofarbstoffe Baumwolle ohne Beize färben, sogenannte substantive Farbstoffe sind, konnte anfangs nur mit solcher Säure gewonnen werden: (rauchende Schwefelsäure oder sie ersetzende Gemische veranlassen nämlich gleich die Bildung von mindestens 4 isomeren Benzidinsulfosäuren). Zu ihrer Darstellung<sup>2</sup> verfuhr man so, daß 1 Teil schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratischer Säure eingetragen und damit ca. 1½ Stunden auf 170° erhitzt wurde. Die so erhaltene Schmelze gießt man in Wasser und filtriert die sich abscheidende Sulfosäure ab. (Über ihre neuere Darstellung aus saurem Benzidinsulfat siehe Seite 1105.)

VIGNON<sup>3</sup> erhitzt  $\alpha$ -Naphtol mit 3 Teilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100—110° und kommt so zur  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure.

Wie empfindlich Sulfosäuren im Entstehungszustande gegen Wasser sein können, wovon wir schon Seite 1086 sprachen, zeigt uns die Darstellung der Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure. Zu ihrer Gewinnung muß man nicht nur mit Schwefelsäuremonohydrat arbeiten, sondern während des Prozesses noch so viel rauchende Säure zusetzen, daß das entstehende Wasser sogleich vom Anhydrid gebunden wird. Man erhielt bis zu dieser Erkenntnis bei Versuchen zur Darstellung dieser Disulfosäure immer an ihrer Stelle das unlösliche Sulfon der Formel

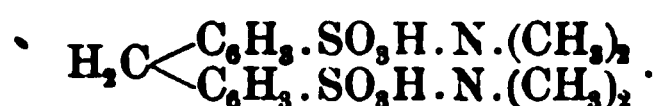


Jetzt gelingt also ihre Darstellung in folgender Art: 20 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan<sup>4</sup> werden mit 20 kg Schwefelsäuremonohydrat in einem

<sup>1</sup> B. 22. 2459. — <sup>2</sup> D. R.-P. 38664. — <sup>3</sup> D. R.-P. 32291.

<sup>4</sup> D. R.-P. 65017.

ihrwerk versehenen Kessel auf 110° erhitzt, worauf man Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt langsam zufließen darauf zu achten, daß die Temperatur stets auf 110° er- it die rauchende Schwefelsäure nicht als solche zur Wirkung ur das bei der Sulfonierung frei werdende Wasser bindet, liche Schwefelsäure übergeht. Nach vollendeter Sulfonierung verdünnt, mit Soda neutralisiert, aufgeköcht und filtriert. noch heiß mit Kochsalz versetzt, worauf beim Erkalten das etramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure sich ausscheidet



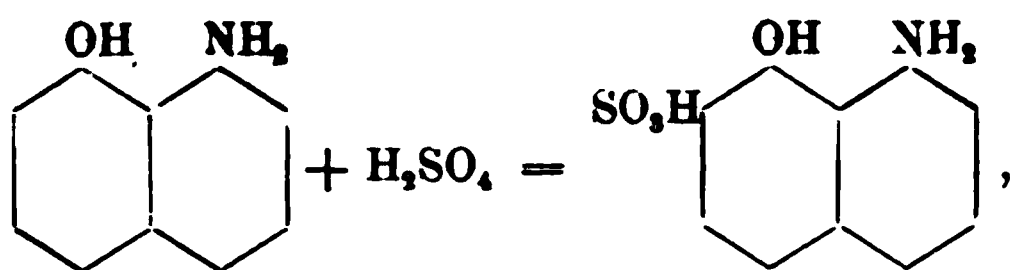
h von monohydratischer Schwefelsäure mit Metaphosphor- Beachtung verdienen als ihm bisher zu Teil geworden ist. man das Arbeiten im Einschlußrohr öfters ebensogut mit ilfe rauchender Schwefelsäure umgehen. Ein Gemisch von ernen mit 1 Teil der letzteren wirkt nämlich beim Sulfonieren rauchende Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt, ent- ist bei 280—300° nur Spuren von Schwefelsäureanhydrid.<sup>1</sup> . eine Rosanilinsulfosäure, wenn man 2 Teile Rosanilinsulfat ut in eine Lösung von 3 Teilen möglichst wasserfreier Meta- 7 Teilen Schwefelsäuremonohydrat einträgt und auf dem besser auf 120—130° bis zur völligen Alkalilöslichkeit erhitzt.

### Verdünnte Schwefelsäure.

nan bis zum Jahre 1893 nur konzentrierte und stärkere ir Sulfonierungsmittel gehalten hatte, fand man, daß auch er die bis dahin gewohnte Grenze hinaus verdünnte Schwefel- auchbar sein kann. Man kam so auf einem direkten und verwertbarem Wege zu der jener Zeit noch so gut wie unzu- racenmonosulfosäure, und weiter stellte sich heraus, daß die e zu Sulfosäuren führen kann, die mit denjenigen, die starke omer sind.

en Schwierigkeiten die direkte Gewinnung mancher Sulfosäuren ind mancher anderen verbunden sein mag, zeigt sich hier so Darstellung gerade der Anthracenmonosulfosäure, für die trotz st etwa 25 Jahre nach den ersten bekannt gewordenen Ver- ignete Herstellungsmethode in der Benutzung der verdünnten efunden wurde.

ekte Weg nicht zum Ziele führte, so hatte LIEBERMANN<sup>2</sup> aller- dieser Zeit eine indirekte Methode angegeben, die darin be- Anthrachinonmonosulfosäure zu Anthracenmonosulfosäure redu- nd LIEBERMANN<sup>3</sup> vermochten nämlich im Jahre 1868 in jener die zum Alizarin führte, nur eine kleine Menge eines Blei-



Ausgangsmaterial mit einer ca. 75prozentigen Schwefelsäure erhitzt.

### Bisulfate.

Die erwähnte Anthracenmonosulfosäure entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumbisulfat auf Anthracen. Den Prozess leitet man etwa so: Man mischt 100 kg Anthracen von 80% mit 140 kg Natriumbisulfat innig, und erhitzt das Gemenge 5—6 Stunden hindurch. Nach Verlauf dieser Zeit läßt man das Gemisch in Wasser auflösen, isoliert die Anthracensulfosäure in der gleichen Art, wie die Anthracensulfosäure dargestellt. In den Mutterlaugen befindet sich noch Disulfosäure.

NDALL<sup>2</sup> soll es beim Rosanilin gelingen durch Mischen mit Natriumbisulfat in trockenem Zustande und durch genügend langes Erhitzen den gewünschten Grad des Sulfonierens zu erreichen.

HOFF<sup>3</sup> Anilin und Naphtylamin mit Kaliumbisulfat mischte und erhitzte, bekam er — jedoch in ganz ungenügender Ausbeute erhaltenden Sulfosäuren.

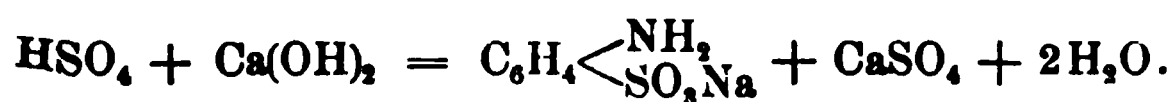
Man hat schon Sulfonierungen mit stark sauren Sulfaten in etwas anderem Sinne Anwendung gefunden, nämlich zur Erzielung einer eingehenden Sulfonierung gedient. So war die Benzoltrisulfosäure eine zugängliche Verbindung, solange man sie durch Erhitzen mit rauchender Säure und Phosphorsäure im Einschlußrohr<sup>4</sup> herstellte. Man erhält sie aber im offenen Gefäß, wenn man nach WING<sup>5</sup> z. B. 15 g benzol-m-disulfosaures Kalium in einer Retorte mit 18 g konzentrierter Schwefelsäure mischt und über einem Wasserbad mit der Vorsicht erhitzt, daß die Ränder der Flüssigkeit nicht austrocknen beginnen. Nach einigen Minuten wird die Masse teigig, die Abkühlung der Dämpfe läßt nach. Die Ausbeute kann bis 44% betragen. Man kommt auch zur Verbindung direkt vom Kohlen-Ausgangsmaterial. In diesem Falle kocht man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure bis zur Lösung des ersteren. Hierauf versetzt man das Gemisch mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure von 70% vom Gewicht des angewandten Benzols an Kaliumsulfat. In einer untubulierten Retorte destilliert man alsdann  $\frac{1}{3}$  der gesamten Schwefelsäure ab. Den Rückstand behandelt man in einer Retorte in der oben angegebenen Weise.

77311. — <sup>2</sup> Amerik. Patent 421049. — <sup>3</sup> B. 23. 1912.  
 1. 244. — <sup>5</sup> B. 21. R. 49.

bestätigen auch die vorzüglichen Resultate dieser Ver-  
f. Das Verfahren macht sogar die Verwendung hoch-  
säure entbehrlich, da sich Polysulfate auch mit Schwefel-  
tellen lassen.

urch Erhitzen molekularer Mengen von Bisulfat mit  
re erhaltene Mononatriumdisulfat  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  einen vor-  
konzentrierte Schwefelsäure bei der Darstellung von Sulfo-  
melzpunkt zwischen 95 und 100° liegt, ist seine An-  
ich bei niedrigen Temperaturen für die Darstellung von  
säure, Anthracensulfosäure u. s. w., als auch bei höheren  
ter Anwendung eines entsprechenden Überschusses die  
gewonnen werden können. Das Arbeiten mit den Poly-  
m der Anwendung freier Schwefelsäure.

des Mononatriumdisulfats hat noch den besonderen  
lekulare Verhältnis von Alkalisulfat und Sulfosäure in  
Sulfonierungsgemisch durch nachheriges Behandeln mit  
e reinen Alkalisalze zu erhalten gestattet nach der  
ilsäure, z. B.:



LAMBERT auf diesem Wege zur Benzolmonosulfosäure,  
Benzol und 250 Teile  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  am Rückflusskühler  
ge erwärmt, bis alles Benzol vom schmelzenden Poly-  
t. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird in Wasser  
neutralisiert, zum Kochen erhitzt, vom Gips abfiltriert,  
ler Benzolsulfosäure durch Eindampfen und Abgießen  
allenden Gips zur Krystallisation gebracht.

säure wird erhalten, wenn man die Benzolsulfosäure  
mit dem anderthalbfachen Gewicht Polysulfat 2 bis  
höchstens 240° allmählich erhitzt oder direkt Benzol  
Gewicht Polysulfat allmählich auf diese Temperatur  
erhält. Das Reaktionsprodukt enthält hauptsächlich  
neben wenig p-Säure, wenn die Temperatur nicht wesent-

Die Verarbeitung der Schmelze erfolgt wie die der  
Zur Darstellung der Benzoltrisulfosäure (1:3:5) geht  
der Benzol-m-disulfosäure bzw. deren Alkalisalz aus,  
der 1½fachen theoretisch nötigen Menge Polysulfat  
280—300° bis zum Aufblähen und beginnenden Ver-

Zur Isolierung der gebildeten Trisulfosäure wird die  
mene Schmelze durch Behandeln mit Bleikarbonat von  
arzten Produkten und Sulfaten getrennt, und das gelöste  
wasserstoff zerlegt. Es hat sich hierbei gezeigt, daß  
von Kaliumpolysulfat wesentlich bessere Aus-  
Polysulfosäuren erhalten werden, als bei Ver-  
riumsalz. Auf die bei vielen Reaktionen be-

tenen Lösungen werden zumeist mit Ätzkalk<sup>1</sup> in Form von Calciumkarbonat, sowie mit Ätzbaryt oder Bariumhydroxid, selbstverständlich sind aber auch andere Basen brauchbar. Als geeigneter Indikator (siehe Seite 440) kann man hierbei man nur die Schwefelsäure neutralisiert, vom Calcium- oder Bariumsulfat, und gleich eine Lösung der entstandenen Sulfosäure vor sich hat. Weit öfter neutralisiert man die Lösungen so, daß die Sulfosäuren schließlich im Filtrat als Calciumsulfat vorhanden sind. Die meist leicht löslichen Calcium- oder Bariumsulfate werden nach dem Eindampfen auskrystallisieren. Wenn ein Calcium- oder Bariumsulfat ein unlösliches, bzw. schwer lösliches Calcium- oder Bariumsalz einer Sulfosäure beigemischt sein, so wäscht man aus und zersetzt ihn schließlich mit verdünnter Schwefelsäure, die die Sulfosäure als solche extrahiert, bzw. wiederum in Freiheit zu gewinnen sucht.

Sulfonierungen oft gleichzeitig mehrere Sulfosäuren bilden, sehr häufig Trennungen isomerer Säuren auszuführen. Hier einige spezielle Beispiele dafür anführen, während sich weitere Beispiele sinngemäß, teils auch direkt auf Gemische von Sulfosäuren anwenden lassen, im Abschnitt „Trennung isomerer Sulfosäuren“ auch über die besondere Brauchbarkeit des Methylalkohols anführen siehe dort.

h. KEKULÉ<sup>2</sup> in seiner berühmten Arbeit aus dem Jahre 1867 über die Wirkung der Schwefelsäure auf Phenol, in der er feststellte, daß die damals herrschende Annahme, wonach sich hierbei Phenylschwefelsäure bildet, unrichtig ist, sondern daß hierbei zwei isomere Phenolsulfosäuren entstehen, und die Eigenschaften dieser beiden Säuren folgendermaßen aus.

Phenolparasulfosäure werden bei Anwendung sehr verschiedener Reagenzien rein erhalten. Die Phenolmetasulfosäure erhält man rein durch Darstellung des Kalisalzes, oder durch Bereitung des Natriumsalzes, welches in siedendem Wasser etwas löslich ist und krystallinisch ausfällt. Eine Lösung der Kalisalze scheidet zu- nächst phenolparasulfosaurem Kali aus, in Form sechsseitiger Krystalle, die stets wohlausgebildete Flächen zeigen. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Krystallisation. Neben dem phenolparasulfosauren Salz, welches weiß gefärbt ist, selbst wenn die Flüssigkeit nahezu farblos war, erhält man leicht Nadeln, Spießse oder zugespitzte und meist schlecht ausgebildete Krystalle von phenolmetasulfosaurem Salz, die stets völlig farblos sind und sich aus einer stark gefärbten Flüssigkeit absetzen. Die Nadeln liefern nur oder fast nur Nadeln des phenolmetasulfosauren Salzes, durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man das phenolmetasulfosaure Kali in Form großer und wohlausgebildeter sechsseitiger Krystalle. Das phenolmetasulfosaure Kali krystallisiert auch bei der Darstellung der Natronsalze, wenn man das reine Natron zuerst, ähnlich ist es mit Bleisalz, dagegen

<sup>1</sup> Kalkmilch bereitet man durch Ablöschen von Kalk mit verdünnter Salzsäure (s. S. 1099).



ist eine Trennung der Barytsalze durch Krystallisation nicht erreicht worden. Postr<sup>1</sup> hat 13 Jahre später Gemische vom Kaliumsalz der Ortho- und Phenolsulfosäure dadurch genau getrennt, daß er die möglichst grob gezogenen Krystalle kurze Zeit an der Luft liegen liefs, wobei nur das Orthosalz verwittert.

Weiter mag zur Trennung der Calciumsalze von Sulfosäuren öfters Kochsalzlösung dienen können. So erhält man bei der Einwirkung von 200 kg Naphtalin<sup>2</sup> und 1000 kg Schwefelsäure aufeinander drei Disulfosäuren.<sup>3</sup> In ihrer Reindarstellung wird das Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen mit Kalkmilch neutralisiert, und nach dem Abfiltrieren vom Gips auf 3000 Liter aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 900 kg Kochsalz versetzt und zum Kochen gebracht, worauf sich  $\beta$ -naphtalindisulfosaures Calcium abscheidet, von dem abfiltriert wird. Beim Erkalten auf 15° scheidet sich sodann aus dem Filtrat das  $\alpha$ -Salz aus, von dem wiederum abfiltriert wird. Die erhaltene Lösung läfst jetzt beim Eindampfen Kochsalz fallen, und liefert beim Erkalten neben noch etwas  $\alpha$ -Salz das Salz der dritten Säure.

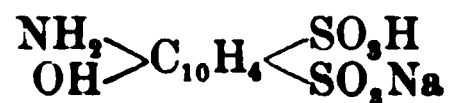
Neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat oder Bleikarbonat, so wird die Sulfosäure als Bleisalz in Lösung bleiben und nach der Filtration vom Bleisulfat durch Ausfällen des gelösten Metalls mit Schwefelwasserstoff direkt eine wässrige Lösung der freien Sulfosäure gewinnen können. BITTO<sup>4</sup> beobachtete jedoch, daß Bleisalze bei der Abscheidung von Sulfosäuren in Form basischer Salze zu Verlusten Veranlassung geben können. Zur Überführung des  $\alpha$ -Bromnormalcapronsäureesters in Sulfonormalcapronsäureester wurde ersterer mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge des theoretisch nötigen Ammonsulfits (siehe weiterhin) am Rückflusskühler bis zur möglichen Beendigung der Einwirkung erhitzt, was etwa 24 Stunden erfordert. Der dann noch unangegriffene Ester wurde durch Extraktion mit Äther wiedergewonnen. Die wässrige Lösung, in der nunmehr die Sulfosäure als Ammonsalz vorhanden war (neben überschüssigem Ammonsulfit und Zersetzungsprodukten) wurde durch Kochen mit Bleioxyd vom Ammoniak befreit. Hierauf wurde sie filtriert, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, oder das Bleisalz wurde aus der Lösung erst durch Alkohol gefällt und dann verarbeitet. Dabei stellte sich heraus, daß sich beim Kochen mit dem Bleioxyd unlösliche basische Bleisalze der Sulfosäure gebildet hatten, welche beim Abfiltrieren des überschüssig angewandten Bleioxyds mit auf dem Filter bleiben und so verloren gehen. Er zerlegte daher später das Ammonsalz der Sulfosäure durch Barytwasser, da sich erstens hierbei keine basischen Salze bilden, und zweitens das  $\alpha$ -sulfonormalcapronsäure Barium aus seinen Lösungen durch Alkohol leicht abgeschieden werden kann.

Weiter kann es angebracht sein, die saure Lösung mit Soda zu neutralisieren und zur Trockne zu dampfen, worauf man aus diesem Rückstande die meist in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren mit diesem auszieht.

<sup>1</sup> Ann. 205. 64. — <sup>2</sup> D. R.-P. 48059. — <sup>3</sup> B. 9. 592 und B. 14. 1296.

<sup>4</sup> B. 30. 1642.

man die Säuren in Form ihrer Natriumsalze direkt aus-  
 sich oft saure sehr schwer lösliche Natriumsalze bilden.  
 1 das saure Natriumsalz einer Amido- $\beta$ -naphtholdisulfosäure



1 krystallisiertem Zustande direkt aus dem verdünnten Sul-  
 ab.

sch viel verwertete Verfahren wurde wohl zuerst von GATTER-  
 Laboratoriumszwecke warm empfohlen, und beschreibt er die  
 der Art: Benzol wurde durch gelindes Erwärmen mit schwach  
 in die Monosulfosäure übergeführt und das Reaktionsgemisch  
 n in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen. Diese  
 iter häufigem Umschütteln so lange mit fein pulverisiertem  
 bis es sich schliesslich nicht mehr löste. Ist dieser Punkt  
 det sich benzolsulfosaures Natrium besonders leicht beim  
 tallen aus, die mit Kochsalzwasser gewaschen werden. Aus-  
 ativ. Ist völlige Trennung vom Kochsalz nötig, so krystal-  
 ockenen Salze aus absolutem Alkohol um. In gleicher Weise  
 iumsalze der Mesitylensulfosäure, m-Benzoesulfosäure, Phenol-  
 w. Ganz wie Chlornatrium kann auch Chlorkalium Ver-

1 auf folgendes hingewiesen. Seite 520 finden wir die Über-  
 sten Diazosalzen, die in einer Lösung von konzentrierter  
 gestellt sind, in die feste Form so bewerkstelligt, daß zur  
 end Natriumsulfat gesetzt wird, um alle Schwefelsäure in  
 t in den festen Zustand zu versetzen. Auf diesem beson-  
 lsdann die gesamte Reaktionsmischung in eine feste Masse  
 1 will nun bedünken, daß es auch Fälle geben mag, in  
 gleichen Prinzip ausgehende Verarbeitung von Sulfonierungs-  
 icht sein wird. Man vermeidet dabei das Gießen auf Eis,  
 anwendung von Basen zur Abstampfung der Schwefelsäure,  
 größerer Flüssigkeitsmengen vom Gips u. s. f. Aus der  
 des Natriumsulfats trocken gewordenen Masse wird man  
 er die isomeren Sulfosäuren auf mannigfache Art gewinnen  
 erden zurückbleiben, wenn man das Bisulfat mit möglichst  
 , es wäre das eine Art von umgekehrtem Aussalzen. Andere  
 Methylalkohol oder sonstigen Lösungsmitteln ausziehen

### Sulfuryloxychlorid.

ng mancher Sulfosäuren auf direktem Wege ist insofern mit  
 rknüpft, als die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure un-  
 chender Säure sich entweder zu energisch oder ebenfalls zu  
 In solchen Fällen wird man noch durch Einwirkung von

Sulfuryloxychlorid<sup>1</sup> zum Ziele gelangen. Man verdünnt es nötigenfall. mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Nach LIMPRICHT<sup>2</sup> verlaufen die Reaktionen mit dem Sulfuryloxychlorid sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenprodukten, und namentlich bei der Darstellung von Disulfosäuren, deren Reinigung bei Anwendung von Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, soll das Chlorhydrin vorzuziehen sein.

Der von ihm beim Arbeiten mit demselben benutzte Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte, mit welcher eine tubulierte Vorlage luftdicht verbunden ist. Der Tubulus der Vorlage ist mit einem Ableitungrohr für den Chlorwasserstoff versehen, und der Tubulus der Retorte wird entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen, oder wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten soll, mit einem Tropftrichter versehen. Die Retorte wird in einem Ölbad erwärmt.

Wie das Sulfuryloxychlorid zur direkten Gewinnung von Sulfosäurechloriden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen dienen kann, haben wir im Abschnitt „Chlorieren“ auf Seite 384 bereits ausführlich kennen gelernt. Hier handelt es sich nun um seine Brauchbarkeit als Sulfonierungsmittel. In der Regel bilden sich mit dem Sulfuryloxychlorid dieselben Verbindungen wie mit der Schwefelsäure.<sup>3</sup>

Werden 50 g Nitrobenzol mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid behandelt, so ist die Reaktion nach 4 Stunden bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur beendet. Wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure wird fast ausschließlich Metanitrobenzolsulfosäure gebildet.

Die Toluidindisulfosäure wird in derselben Art erhalten. Zur Vermeidung von Verkohlungen darf höchstens auf 160° erhitzt werden.

PFANNENSTIEL<sup>4</sup> hat 3 Teile Metaxylolsulfosäure ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{SO}_3\text{H}=1:3:4$ , die bei 130° getrocknet war, mit 4 Teilen Sulfuryloxychlorid versetzt und 2 Stunden auf 150° erhitzt. Zum abgekühlten Produkt wurde Wasser gegeben, der Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade entfernt, und die Lösung

<sup>1</sup> Das Sulfuryloxychlorid erhält man nach BECKURTS und OTTO (B. 11. 2053), wenn man rauchende Schwefelsäure von etwa 40% Anhydridgehalt in einer Retorte verflüssigt, mit welcher eine gut gekühlte Vorlage verbunden ist, und nunmehr solange salzsaures Gas einleitet, als dieses noch aufgenommen wird. Bei der darauf erfolgenden Destillation geht das Chlorhydrin über, welches durch einmalige Rektifikation als eine bei 149–151° siedende Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Nach FRIEDLÄNDER (*Farbenfabrikation* Seite 111) erhält man es sehr bequem durch Zusatz von Kochsalz zu rauchender Schwefelsäure in allerdings als konzentrierter Schwefelsäure verdünntem Zustande.

<sup>2</sup> B. 18. 2172.

<sup>3</sup> Das trifft jedoch für Amide und Amine nicht zu. Denn mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre derselben, und mit Aminen erhält man Sulfaminsäuren, sowohl in der aliphatischen wie aromatischen Reihe. So läßt man nach TRAUBE (B. 23. 1654) zur Darstellung der Salze der Phenylsulfaminsäure entsprechend der Gleichung



1 Mol. Sulfuryloxychlorid allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Mol. Anilin in dem mehrfachen Volum Chloroform fließen, worauf sofort ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem und salzsaurem Anilin ausfällt.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 2. 46. 152.

isiert. Das Calciumsalz ward ins Kaliumsalz übergeführt  
 rechlorid verwandelt, das in Äther gelöst wurde, aus dem  
 . Aus dem reinen Säurechlorid wurde durch Erhitzen mit  
 sodann die freie Disulfosäure  $C_8H_8(SO_3H)_2$  dargestellt.

LO<sup>1</sup> erhält man die Disulfosalicylsäure durch Erhitzen von  
 sulfuryloxychlorid bis auf 180°.

EN<sup>2</sup> sollte die Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins  
 ierender Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft sein,  
 ig der rauchenden Schwefelsäure entweder zu heftig oder  
 verläuft. Diese Schwierigkeiten lassen sich nach ihm durch  
 sulfuryloxychlorids beseitigen, das auf diese Körperklasse  
 ch in leicht zu regulierender Weise einwirkt. So beginnt  
 lfosäuren hier schon beim Zusammenmischen von trockenem  
 , Purpurin u. s. w. mit der äquivalenten Menge  $SO_3HCl$   
 wärmen auf dem Wasserbade vollendet.

ng von Phenylamidoazobenzol<sup>3</sup> in eine Sulfosäure sollen  
 i 40—50° nach und nach in 60 kg Sulfuryloxychlorid  
 dann die Lösung 2—3 Stunden auf 80—85° gehalten  
 viel Wasser gegossen, und die Sulfosäure ins Calciumsalz

n zur Toluoltrisulfosäure, als er 1 Mol. toluoldisulfosaures  
 olben mit 3 Mol. Sulfuryloxychlorid übergoss und die Tem-  
 uf 240° hielt, bis sich eine herausgenommene Probe in  
 . Die Schmelze färbt sich höchstens weingelb und giebt  
 fe aus.

n ersehen wir, daß Sulfuryloxychlorid zu Säuren führen  
 sind mit denen, welche Schwefelsäure liefert. Während  
 Behandeln von  $\beta_1$ -Naphtol- $\beta_4$ -monosulfosäure mit konzen-  
 nder Schwefelsäure als erstes Sulfonierungsprodukt nach  
 liefslich  $\beta_1$ -Naphtol- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure erhält, liefert die  
 Schwefelsäurechlorhydrin eine isomere Säure. Die  
 tritt dann in die  $\alpha$ -Orthostellung zur Hydroxylgruppe, man  
 Naphtol- $\alpha_1\beta_4$ -disulfosäure. Dazu wird 1 Teil  $\beta$ -naphtol-  
 Natrium<sup>6</sup> unter Kühlung allmählich in 3 Teile technisches,  
 Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen, wobei unter starkem  
 e in Strömen entweicht. Es wird dann noch so lange bei  
 eratur stehen gelassen, bis sich eine herausgenommene  
 Übersättigen mit Sodalösung nicht mehr mit Diazobenzol-  
 eses ist nach einem Tage der Fall. Die Sulfonierungsmasse  
 er eingetragen, kalt mit Kalkmilch neutralisiert, die Lösung  
 filtration getrennt, durch Pottaschelösung das Kaliumsalz  
 sen Lösung zur Trockne gedampft. Aus seiner wässerigen  
 nach durch Chlorkalium in derben Krystallen, durch Koch-  
 n wieder abgeschieden.

8. 347. — <sup>2</sup> D. R.-P. 8764. — <sup>3</sup> D. R.-P. 21903.

. <sup>5</sup> B. 20. 2911. — <sup>6</sup> D. R.-P. 77596.

Nach HODGKINSON und MATTHEWS<sup>1</sup> geht Dibromfluoren in Chloroformlösung, mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid versetzt, in eine Dibromfluorensulfosäure über.

DUTT<sup>2</sup> hat das Reagenz in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff zum Sulfonieren benutzt. Er ließ, um zur Naphtalinsulfosäure zu kommen, zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Naphtalin die molekulare Menge von Sulfuryloxychlorid tropfen. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterließ eine krystallinische Masse, die in Wasser gelöst, und mit Pottasche ins Kaliumsalz übergeführt wurde. In gleicher Weise sulfonierte er auch das Naphtonitril, indem er 25 g von diesem ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löste und tropfenweise 20 g Sulfuryloxychlorid zusetzte. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade blieb ein Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus Wasser schließlich reine Naphtonitrilsulfosäure lieferte.

REINHARD<sup>3</sup> berichtet von einer komplizierter verlaufenen Reaktion, als er in 40 g Sulfuryloxychlorid 10 g fein gepulvertes Dichlorresorcin eintrug. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung



Der Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_9$  soll nach ihm entweder das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulfosäure oder eine aus zwei Dichlorresorcinkomplexen gebildete Sulfosäure sein. Der Grund des unregelmäßigen Verlaufes wird wohl in den freien Hydroxylgruppen des Dichlorresorcins gelegen haben, deren Wasserstoffatome in Rücksicht auf das zur Verwendung kommende Reagens vorher zu blockieren gewesen wären.

### Intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze.

Zu den Sulfosäuren mancher Basen kann man durch das Erhitzen ihrer ätherschwefelsauren oder sauren schwefelsauren Salze kommen.

#### a) Ätherschwefelsaure Salze.

PRATESI<sup>4</sup> teilte mit, daß, wenn man Phenolsulfosäure (?) mit Anilin vereinigt, das erhaltene Salz, wenn man es längere Zeit in einer Retorte schmilzt, nach eingetretener Reaktion allmählich wieder erstarrt. Der Rückstand besteht hernach aus Sulfanilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Weitere Untersuchungen hierüber haben KOPP und MEISTER<sup>5</sup> angestellt. LIMPRICHT<sup>6</sup> fand dieses Verfahren zur Darstellung von Amidosäuren nicht bequem, ging aber dazu über, statt des phenolschwefelsauren (?) äthylschwefelsaures Anilin als Ausgangsmaterial zu benutzen, und fand nun, daß auch dieses beim Erhitzen leicht Sulfanilsäure nach der Gleichung

<sup>1</sup> B. 16. 1103. — <sup>2</sup> B. 16. 1251. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 17. 332.

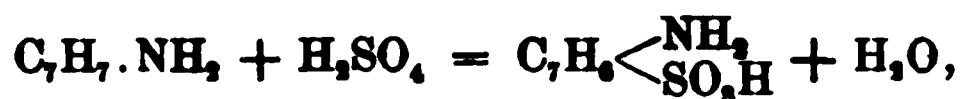
<sup>4</sup> B. 4. 970. — <sup>5</sup> B. 4. 978. — <sup>6</sup> B. 7. 1349.



Die Darstellung von Amidosulfosäuren wird danach die, welche Alkohol und konzentrierte Schwefelsäure rasch mischt, mit Wasser verdünnt und mit Kalkhydrat sättigt. Das konzentrierte Filtrat dient alsdann zur Reaktion. Hierzu wird ihr oxalsaures Salz übergeführt, und die erhaltene heiße Lösung des äthylschwefelsauren Calciums gemischt. Das wird zur Krystallisation oder Trockne eingedampft, und die Rückstände werden in einer Retorte langsam bis 200° erhitzt, die die meisten Amidosulfosäuren vertragen, worauf der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Art erhält man die Methylanilinsulfosäure dar.

#### b) Saure schwefelsaure Salze.

Die Darstellung mancher Basen durch Umsetzung ihrer sauren Sulfate haben NEVILE und WINTHER<sup>1</sup> zuerst als eine für die Gewinnung von Amidosulfosäuren geeignete Methode erkannt. Man mischt auf 1 Mol. der einwertigen Base 1 Mol. gewöhnliche Schwefelsäure und auf 200—230° erhitzen. So erhielten sie z. B. die Ortho-ure



1. In der Hitze anfangs flüssige Masse erhitzen, bis sie vollständig verdunstet. Nachheriges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz liefert die Säure rein und in fast theoretischer Ausbeute.

Die Vorgehensweise an der Methode ist, daß sie zu Sulfosäuren benutzt wird, die durch Sulfonieren dieser Basen mit Schwefelsäure erhalten werden, die nur im Gemisch mit Isomeren und Nebenprodukten sind. Am genauesten untersucht sind die Beziehungen beim Erhitzen, dem so wichtigen Ausgangsmaterial namentlich substantiver während z. B. über das Verhalten des Rosanilins unter diesen Umständen näheres wenig bekannt ist. Man weiß von ihm nur, daß es<sup>2</sup> in Sulfosäuren übergeht, wenn man z. B. 30 Teile Rosanilin mit 100 Teilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,714) und 100—200 Teilen Wasser nach Zusatz von 400 Teilen Sand zur Trockne eindampft, auf 180° erhitzt und pulvert. Die Umwandlung des so erhaltenen Sulfats in Sulfosäure soll durch 5—6stündiges Erhitzen auf 180—200° im Kohlenrohr bewirkt werden, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht wird. Man erhält so Mono- und Disulfosäuren.

Die Darstellung der Benzidinmonosulfosäure nach GRIESS und WINTHER sollte folgende sein: Man rührt 1 Teil Benzidinsulfat mit einem dünnen Brei an, und setzt eine 1 1/2 Molekülen äquivalente Schwefelsäure, mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durch-

1940. — <sup>1</sup> D. R.-P. 19715. — <sup>2</sup> B. 22. 2458.

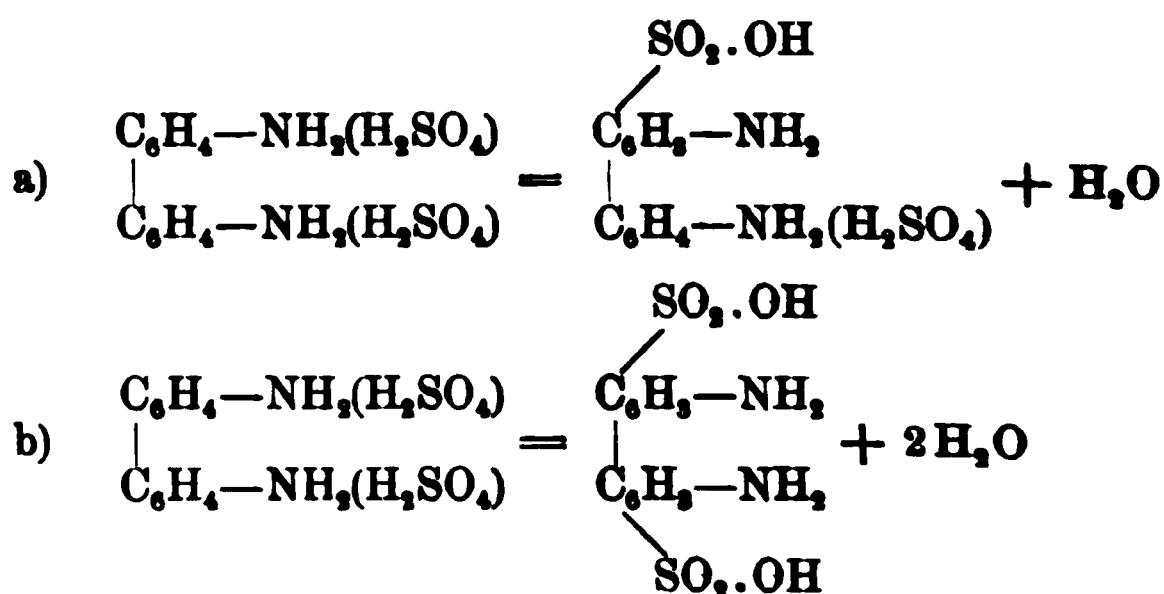
einander und dampft zur Trockne. Darauf pulverisiert man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin und erhitzt es im Luftbade 24 Stunden auf ca. 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird zerrieben, mit Alkali extrahiert und aus der Lösung die Benzidinmonosulfosäure durch Essigsäure gefällt. Aber beim Erhitzen von Benzidin mit Schwefelsäure auf 170° nach dieser Methode entstehen, wie später<sup>1</sup> gefunden wurde, namentlich wenn man diese Temperatur etwas länger einhält oder gar auf 200° steigert, eine Benzidintrisulfosäure und eine Benzidintetrasulfosäure, sowie zwei Sulfosäuren, welche sich wahrscheinlich von einem Benzidinsulfon herleiten, und denen deshalb wohl die Formeln



zukommen. (Das Benzidinsulfon<sup>2</sup> selbst kann man sogar durch Abänderung der Versuchsbedingungen zum Hauptprodukt dieser Reaktion machen.)

Will man auf diesem Wege zur Monosulfosäure<sup>3</sup> kommen, so soll man sie am besten so erhalten, daß man 1 Teil Benzidin oder zweckmäßiger schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratische Schwefelsäure einträgt und ca. 1½ Stunden auf 170° erhitzt. Doch entstehen auch so neben ihr stets noch einige der höheren Sulfosäuren.

Auch wenn man rauchende Schwefelsäure auf Benzidin zur Darstellung von Benzidindisulfosäure<sup>4</sup> wirken läßt, erhält man stets nebenbei Sulfone und höhere Sulfonsäuren.<sup>5</sup> Weiter wurde aber dann gefunden, daß sowohl bei dieser Art der Einwirkung als auch besonders bei dem 1½stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure<sup>6</sup> auf 170° eine weitere Sulfosäure des Benzidins, eine Monosulfosäure entsteht, die sich von den bis dahin bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Basen wasserlösliche Salze zu geben, unterscheidet, und im Anschluß an diese Beobachtung<sup>7</sup> stellte sich nun heraus, daß man diese Sulfosäure des Benzidins, sowie auch die Disulfosäure ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit auf Temperaturen bis 220° erhitzt. Nach folgenden Gleichungen



<sup>1</sup> D. R.-P. 27954. — <sup>2</sup> D. R.-P. 33088.

<sup>3</sup> D. R.-P. 38664. — <sup>4</sup> B. 14. 300.

<sup>5</sup> D. R.-P. 27954 u. 33088. — <sup>6</sup> D. R.-P. 38664.

<sup>7</sup> D. R.-P. 44779.



enzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge in ein Gemenge von Benzidinmono- und -disulfosäure ver-  
 ich diese beiden Säuren, da sie quantitativ trennbar sind<sup>1</sup>  
 nicht in chemisch reiner Form erhalten lassen. Je nach der  
 ns erhält man größere oder geringere Mengen Disulfosäure.  
 t man in folgender Weise.

enzidinsulfat, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei an-  
 ird genau die einem Molekül entsprechende Menge, also  
 sser verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Den so gebildeten  
 mpft man in einem emaillierten Kessel zur Trockne ein, pul-  
 tstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisen-  
 en Schichten aus, und erhitzt es in einem Ofen auf ca. 200°. Vorprobe gezeigt hat, daß alles Benzidin in Sulfosäure über-  
 gewöhnlich nach 24stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die  
 alze gemahlen, durch Kochen mit Kalk ins Calciumsalz ver-  
 it Salzsäure in der Kälte bis zur schwach sauren Reaktion  
 is Gemenge der Mono- und Disulfosäure fällt dann als grau-  
 hlag aus. Wendet man statt des Benzidins das saure schwefel-  
 i, so erhält man unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von  
 id Disulfosäure.

Sulfosäuren lassen sich infolge ihres Verhaltens gegen Essig-  
 Die Monosulfosäuren sind nämlich in schwach essigsaurer Lösung  
 und die Disulfosäuren erst auf Zusatz von Mineralsäuren aus-  
 scheiden sich also auf gelindes Ansäuern der gelösten Schmelze  
 (Natriumacetat) ab, während letztere noch in Lösung bleiben.

### Schwefflige Säure und ihre Salze.

mitgeteilten Sulfonierungsmethoden, die sich der Schwefel-  
 rschiedenartigsten Anwendungsformen bedienen, sind fast nur  
 aromatischen Reihe verwendbar, während Sulfosäuren der ali-  
 e so gut wie ausschließlich durch doppelte Umsetzung mit  
 en werden.

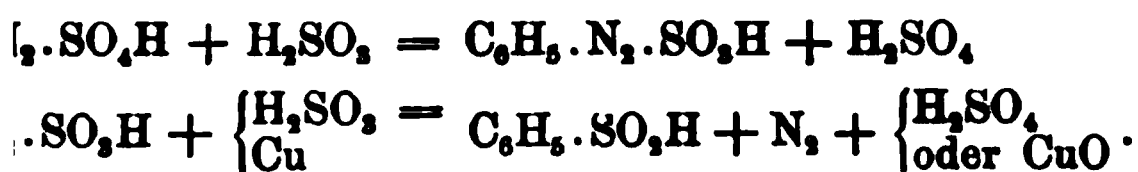
hat zwar schon im Jahre 1841 durch Überleiten von SO<sub>2</sub>  
 äure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur nach  
 hen des Gemisches aus diesem die Sulfobernsteinsäure ab-

HEMILIAN<sup>2</sup> hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von Sulfu-  
 if Buttersäure erhalten, aber diese Methoden sind wenig all-  
 idung fähig. Auch die Oxydation der Sulphydrate der Alkohole  
 u. s. w. Dagegen ermöglicht die Verwendung der schweffligen  
 r Salze, zu welchen wir jetzt übergehen, die Darstellung zahl-  
 ren nicht nur der aromatischen sondern auch der aliphatischen  
 findet teils Addition statt, teils erfolgt die Umsetzung durch  
 Nitrogruppen aromatischer Körper sowie von aliphatischen  
 signete Nachbargruppen beweglich gemachten aromatischen

8664. — <sup>1</sup> Ann. 38. 286. — <sup>2</sup> B. 6. 196.

art von Kupferpulver (siehe im Abschnitt „Chlorieren“ Darstellung des Pulvers) zur Einwirkung auf Diazoverbindungen<sup>1</sup> Stelle des Kupferpulvers kann auch Kupferoxydul (Darstellung Seite 1112) oder schwefligsaures Kupferoxydul (Darstellung Seite 1112) verwendet werden, da, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure anwendet, schon der Zusatz einer geringen Menge Kupfer zu guten Ausbeuten an Sulfinsäuren führt.

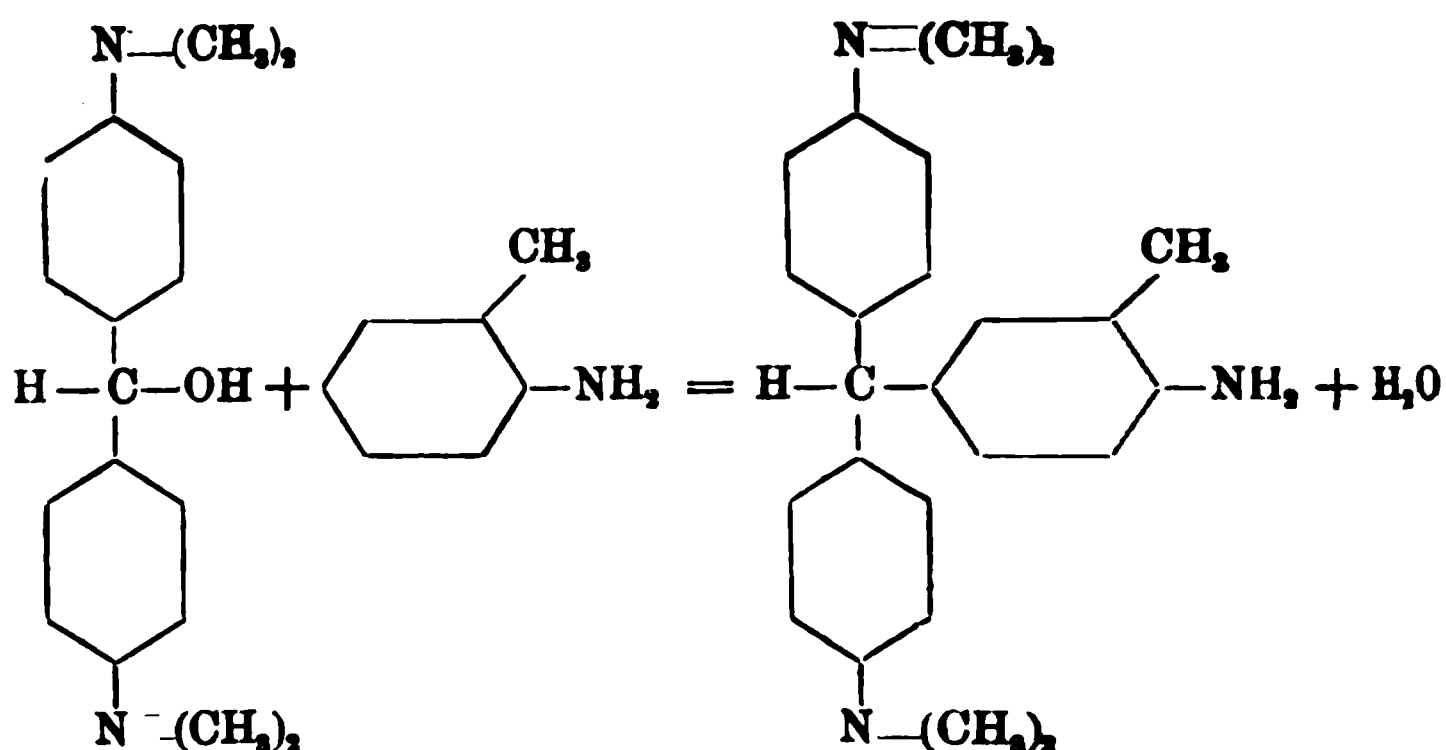
Wege lassen sich z. B. primäre aromatische Amine nach dieser Methode glatt in Sulfinsäuren überführen, womit der erste Weg zur Darstellung im Jahre 1896 aufgefunden wurde. Zweckes wegen wird das Amin in schwefelsaurer Lösung diazotiert, und bei Anwesenheit von schwefliger Säure mit Kupferpulver<sup>2</sup> die Reaktion verläuft hier wahrscheinlich in der Weise, daß sich zunächst ein Diazosulfit bildet, welchem durch die schweflige Säure ein Atom Sauerstoff entzogen wird, während gleichzeitig Kupfer der Diazostickstoff eliminiert wird.



Man wird z. B. in einer Mischung von 3 Teilen konzentrierter Diazolösung und 15 Teilen Wasser gelöst und diazotiert. Diese Diazolösung wird unter guter Abkühlung möglichst schnell zu einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure, die im Überschuss vorhanden sein muß, ca. 6 Teile Kupferpulver suspendiert sind, wobei für sehr heftige Reaktionen getragen werden muß. Nachdem die heftig auftretende Reaktion beendet, und keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, wird die Diazosulfinsäure ausgeäthert. Die Brauchbarkeit der Methode ist aus dem Ausgangsmaterial ersichtlicher, wenn man sich an die Angaben, die auch die Oxydation der Sulfinsäure zur Sulfo-

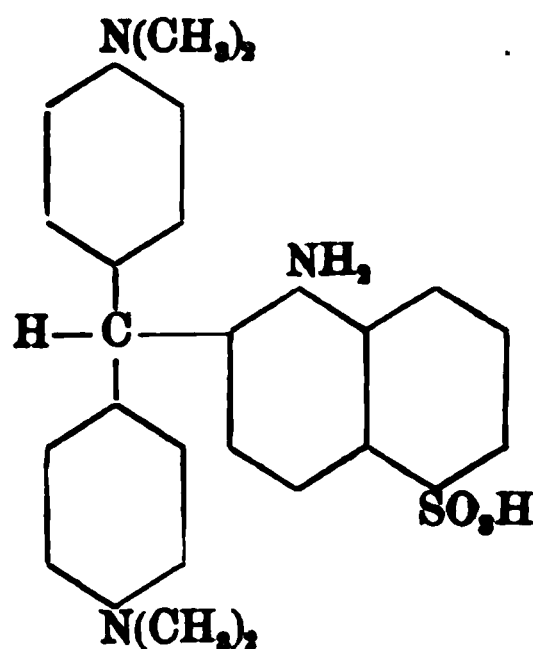
Kondensationsproduktes von o-Toluidin und Tetramethyl-  
l von der nachstehenden Konstitution

früher ist die Einwirkung saurer und neutraler Sulfite auf Diazokörpern worden. Die Erfolge sind aber, soweit es sich um die Gewinnung von Sulfinsäuren handelt, geringe gewesen. Die Einwirkung saurer schwefliger Säure auf Diazokörper hat zuerst SCHMIDT und GLUTZ (B. 2. 51) zu Sulfinsäuren (B. 4. 784) hat dann salpetersaures Diazobenzol in einer wässrigen Lösung gelöst und beim Eindampfen der Lösung ein Salz von der Konstitution erhalten, welches, wie die Arbeiten von FISCHER (Ann. 190. 73) zeigt, das Kaliumsalz der Hydrazinbenzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$  ist. Trägt man Diazobenzolnitrat in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung ein, so erstarrt die gelblich gefärbte Flüssigkeit für sich oder auf Zusatz von Kalilauge zu Krystallen von diazobenzolsulfosaurem Kalium. Das große Interesse an der ersten Reaktion beruht darauf, daß das saure Kalium, wie FISCHER erkannte, zu einer Körperklasse gehört, die die Umwandlung von Diazokörpern zu solchen der Phenylhydrazinreihe ermöglicht.



wird in einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen Wasser mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert. Die Lösung wird mit schwefliger Säure gesättigt, und unter Kühlung und gutem Rühren so lange mit 4—5 Teilen Kupferpulver versetzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Vom Kupferpulver wird sodann abfiltriert und das Filtrat in der Wärme mit überschüssiger Sodalösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Sulfinsäure aus, und diese Abscheidung wird durch Kochsalzzusatz vervollständigt.

Die uns vom Kapitel „Kondensation“, wo wir ihre Darstellung mittels verdünnter Schwefelsäure finden, bekannte Sulfosäure aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und  $\alpha_1\alpha_3$ -Naphtylaminsulfosäure von der Formel

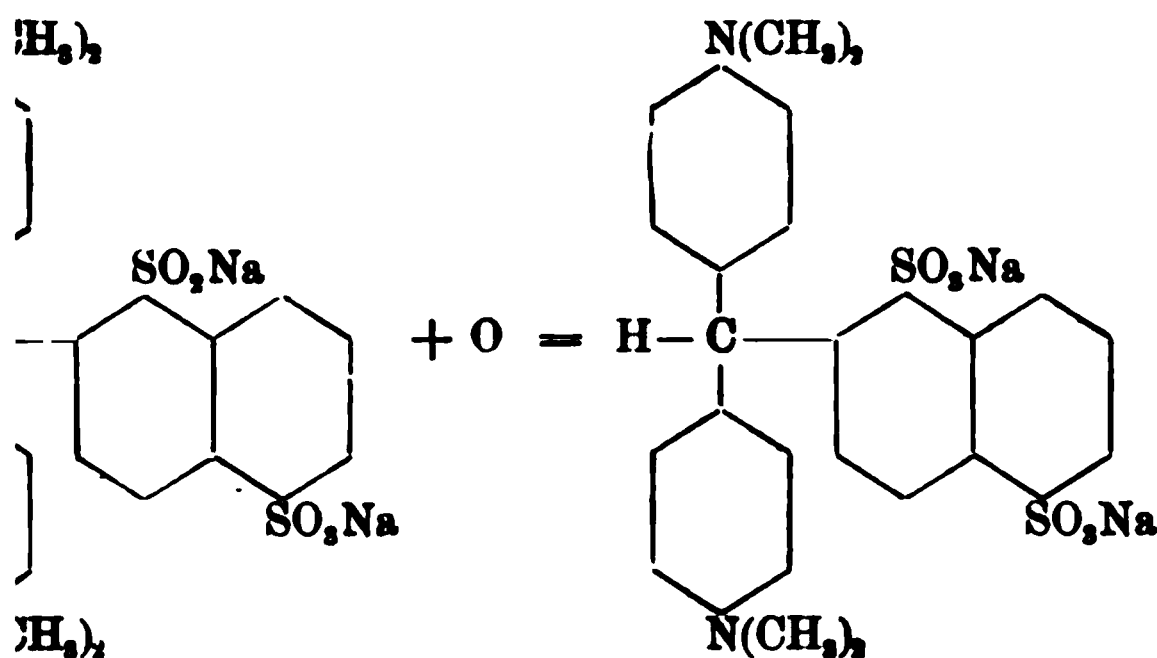


kann vermittelt dieser Reaktion nach GATTERMANN folgender Art in eine Disulfosäure übergeführt werden.

Die einem Natriumnitritgehalt von 7 kg entsprechende Menge des Kondensationsproduktes<sup>1</sup> wird in 700 Litern Wasser und 100 kg Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst, und eiskalt mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter gutem Rühren diazotiert. In diese Diazolösung leitet man 20 kg schweflige Säure ein und versetzt die Lösung dann unter lebhaftem Rühren mit etwa 10 kg frischbereitetem Kupferpulver, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur 0° nicht wesentlich übersteigt. Nachdem die Entwicklung des Stickstoffs ihr Ende erreicht hat, wird die ganze Masse, die die neue Sulf-

<sup>1</sup> D. R.-P. 97286.

krystallisiertem Zustande enthält, bis auf 25—30° angewärmt, eise die Sulfinsäure wieder in Lösung gebracht. Wird vom esaugt, so scheidet sie sich jetzt beim Erkalten und Zusatz n farblosen Krystallen ab (siehe auch weiterhin). Die Säure ihr neutrales Natriumsalz übergeführt. 56,8 kg von diesem litern Wasser gelöst und hierzu unter Rühren und gutem ang von 11 kg Kaliumpermanganat



1. Nach beendeter Oxydation wird vom Braunstein abfiltriert issige Alkali im Filtrat neutralisiert. (Die so erhaltene Di-Leukoverbindung, wird nun unter Zusatz der berechneten : Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydiert, indem durch diese sweise also das Wasserstoffatom am Methankohlenstoff in ührt wird.) Ein ganz ähnliches Resultat wird erhalten, wenn s Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol laminsulfosäure z. B. dasjenige aus dem Hydrol und  $\alpha_1 \alpha_3 \beta_4$ -ösäure verwendet.

versuchungen<sup>1</sup> über diese Reaktion haben ergeben, dafs man Resultaten gelangt, wenn man in den obigen Verfahren das r durch Kupferoxydul bzw. Kupferoxydulhydrat oder direkt ersetzt. Wenn LANDSBERG<sup>2</sup> bei der Einwirkung von Cupro-zobenzol in Gegenwart von schwefliger Säure nur in geringer sulfinsäure erhielt, während nach den folgenden Beispielen euten erzielt werden, so liegt das daran, dafs er die Reaktion ch vollziehen liefs, während hier bei gewöhnlicher Temperatur unter Kühlung gearbeitet wird.

n z. B. werden in 150 kg 20prozentiger Schwefelsäure gelöst n diese Diazolösung leitet man 15 kg schweflige Säure, und Umrühren 15 kg Kupferoxydul in Pastenform in kleinen dafs die Temperatur +5° nicht übersteigt. Ist die Stick-beendet, so wird die Sulfinsäure ausgeäthert, welche beim ösungsmittels in fester Form hinterbleibt.

Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol laminsulfosäure, dessen Weiterbehandlung in Gegenwart von soeben kennen lernten, werden in einem Gemisch von 100 kg

Schwefelsäure von 66° B. und 500 Litern Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 7 kg Natriumnitrit diazotiert. In diese Lösung werden ebenfalls bei etwa 0° 25 kg schweflige Säure eingeleitet und ihr allmählich 42 kg rotes Cuprosulfit<sup>1</sup> zugesetzt, welches mit Wasser zu einem Brei verrührt ist.

Während der Zugabe des Cuprosulfits darf die Temperatur 5° nicht überschreiten. Ist die Stickstoffentwicklung beendet, so scheidet sich die entstandene Sulfinsäure als dicker Krystallbrei ab.

Man braucht also bei dieser verbesserten LANDSBERG'schen Methode Cuprosulfit oder 2 Moleküle Cuprohydroxyd auf 1 Molekül Diazoverbindung, wobei das Cuprohydroxyd auch durch metallisches Kupfer ersetzt werden kann. Bald jedoch wurde ein weiteres Verfahren<sup>2</sup> gefunden, welches Diazosalze mit einer geringen Menge Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen in guter Ausbeute in Sulfinsäuren überzuführen ermöglicht.

Versetzt man eine schwefelsaure Diazolösung mit schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat, so findet nur unbedeutende oder gar keine Sulfinsäurebildung statt, setzt man aber dem Gemisch noch Alkohol zu, so wird ziemlich viel von der Diazoverbindung in Sulfinsäure übergeführt. Rascher als die schwefelsauren reagieren die salzsauren Diazosalze mit Alkohol, schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat, wobei auch mehr Sulfinsäure gebildet wird. Doch wird die Ausbeute an Sulfinsäuren erst so gut wie quantitativ, wenn man die Diazolösung zunächst mit wenigstens so viel Natriumbisulfitlösung mischt, daß sämtliche freie Mineralsäure und der an der Diazogruppe vorhandene Säurerest in Natriumsulfat bzw. Natriumchlorid und die Diazoverbindung somit in ein schwefligsaures Diazosalz umgewandelt werden kann, und dann schweflige Säure, Alkohol und wenig Kupfersulfat hinzusetzt.

So kommt man zur Benzolsulfinsäure, indem man 9,3 Teile Anilin in 40 Teilen 20prozentiger Salzsäure löst und mit 7 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 10 Teilen Wasser, bei 0—5° diazotiert. Zu dieser Diazolösung werden unter Umrühren 30 Teile einer 40prozentigen Natriumbisulfitlösung und 30 Teile einer 35prozentigen alkoholischen schwefligen Säure zwischen 0—5° hinzugefügt. Alsdann wird sie noch mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2,5 Teilen Kupfervitriol versetzt. Unter weiterem Rühren läßt man die Temperatur auf 15—20° steigen. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, und die abgekühlte filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert, worauf die Benzolsulfinsäure sich ausscheidet.

Zur Anisolsulfinsäure kommt man besser durch Arbeiten bei ein wenig höherer Temperatur, da die als Ausgangsmaterial dienende Diazoverbindung etwas

<sup>1</sup> Dieses Salz stellt man wohl am besten nach BOURSON (*J. pr. Ch.* 1. 25. 399) dar, indem man eine konzentrierte Lösung von Natriumbisulfit in eine Lösung von Kupfervitriol gießt, die Flüssigkeit von der geringen Menge des entstandenen Niederschlages abfiltriert und dann allmählich gelinde erwärmt. Unter Entweichen von schwefligsaurem Gas scheiden sich die schön roten Krystalle ab. Nach RAMMELSTEIN (*Poggend. Ann.* 67. 245) sind sie nicht Cuprosulfit, sondern ein Doppelsalz von Cuprosulfit und Cuprisulfit, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisiert  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{CuSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , während sie nach MUSPRATT (*Ann.* 94. 243) nur schwefligsaures Kupferoxydul sein sollen.

<sup>2</sup> *D. R. P.* 130119 (1902).

indem man 12 Teile Anisidin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{O.CH}_3 \end{smallmatrix}$  in 20 Teilen 30 prozentiger Salzsäure löst und mit einer konzentrierten Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit zwischen 0 und 10° diazotiert. wird mit 50 Teilen 25 prozentiger alkoholischer schwefliger und dazu eine konzentrierte wässrige Lösung von 2,5 Teilen Natriumbisulfitlösung, enthaltend 14 Teile Bisulfit, unter Umrühren bei 30° erwärmt. In die auf 30° erwärmte Mischung trägt man dann eine konzentrierte wässrige Lösung von 2,5 Teilen Kupfervitriol. In die Anisolsulfinsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{O.CH}_3 \end{smallmatrix}$  in der für die Benzolebenen Weise abscheidet. (Bemerkt sei, daß man bei dieser Reaktion auch die aus ihnen gewinnbare Anisolsulfinsäure verwenden kann.)

### b) Ammoniumsulfid.

Ammoniumsulfid ist zur Gewinnung von Sulfosäuren besonders von Nutzen worden, weil es ihm zufolge die Gewinnung namentlich aliphatischen Sulfosäuren fast ohne Verlust gestattet. Es ist der Ersatz des Ammoniumsulfids durch schweflige Säure Basen, wie schweflige Säure Anilin, Chinolin u. s. w. angeregt

Ammon wird man sich nach MUSPRATT<sup>3</sup> durch Einleiten schweflige Säure in Gas (und überschüssigem Ammoniak in absolutem Alkohol). Die Flüssigkeit erfüllt sich bald mit Krystallen des neuen  $(\text{H}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Gewinnung z. B. der Äthylsulfosäure kocht man nach HEMILIAN mit einer Lösung von 20 g krystallisiertem Ammoniumsulfid 6 Stunden am Rückflußkühler, worauf alles Halogenür entfernt wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Bleiessig zur Entfernung allen Ammoniaks weiter gekocht. Das hierauf Jodblei befindliche äthylsulfosaure Blei wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Sättigen der erhaltenen Lösung der freien Äthylsulfosäure mit Bariumkarbonat und Abdampfen werden nunmehr 22 g äthylsulfosaure statt der theoretischen 24 g erhalten.

Erst später ist bereits im Jahre 1850, daß schweflige Säure Ammoniak unter Bildung von Sulfosäuren reagieren kann. SMITH<sup>5</sup> erhitzte 100 g Ammoniumsulfid nach Zusatz von 1 Liter absolutem Alkohol 24 Stunden im Wasserbade. Um sein Gemisch alkalisch zu machen, setzte er Ammoniumkarbonat zu, welches sich beim Sieden allmählich krystallinisch im Kühler niederschlug, der dadurch öfters verstopfte. Nach beendeter Reaktion filtrierte er vom ausgeschiedenen Ammoniumkarbonat ab, und beim Erkalten des Alkohols schossen Krystalle von Ammoniumsulfid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{.NH}_4 \end{smallmatrix}$  an.

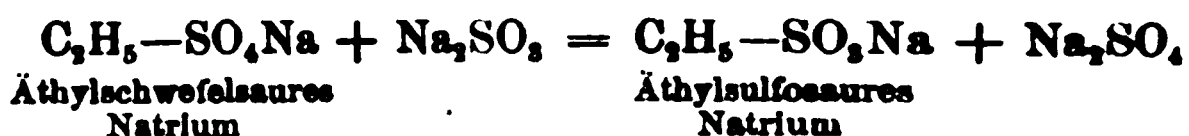
146. — <sup>3</sup> D. R.-P. 54390. — <sup>5</sup> Ann. 100. 269.

1. — <sup>5</sup> B. 8. 1443.

## c) Neutrales Natriumsulfit.

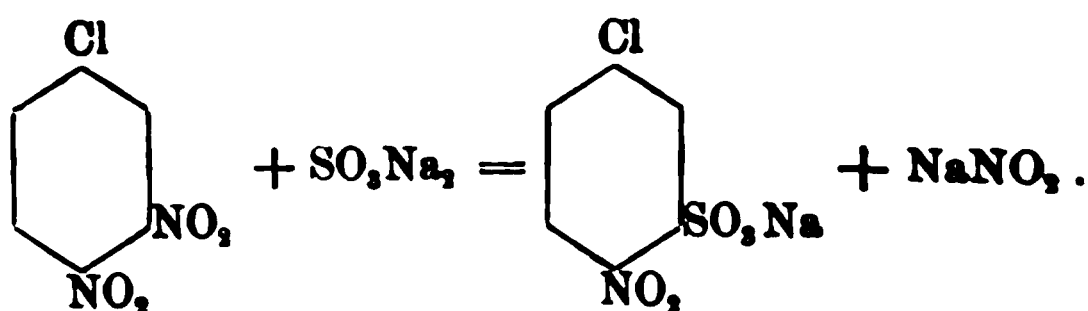
Auch die Verwendung von neutralem Natriumsulfit vermag unter den verschiedensten Bedingungen zu Sulfosäuren zu führen. Etwaige im Ausgangsmaterial enthaltene Nitrogruppen bleiben auch hierbei teils unverändert, teils werden sie reduziert, drittens werden sie manchmal durch Hydroxyl ersetzt, und viertens werden gerade sie eliminiert und durch die Sulfogruppe ersetzt, während neben ihnen vorhandene Chloratome, die man für leichter austauschbar erachten möchte, oftmals diese Prozesse überdauern.

Zur Gewinnung von Sulfosäuren der aliphatischen Reihe hat es MAYER<sup>1</sup> so benutzt, daß er 2 Teile krystallisiertes Natriumsulfit, das im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollkommen gelöst ist, in Druckflaschen füllte und 1 Teil äthylschwefelsaures Natrium zugab. Nach 4stündigem Erhitzen auf 100—120° wird der wieder erkaltete Inhalt in eine Schale entleert, in der die Hauptmenge des entstandenen Glaubersalzes auskrystallisiert. Das Filtrat von diesem wird zur Trockne gedampft und mit viel 96prozentigem Alkohol ausgekocht, in den das äthylsulfosaure Natrium übergeht. Doch sind nach weiteren Angaben<sup>2</sup>



entgegen der Meinung MAYERS Einschlußröhren nicht nötig, sondern man erhitzt z. B. 200 Teile methylschwefelsaures Natrium mit 300 Teilen Natriumsulfit und 450 Teilen Wasser 5 Stunden am Rückflußkühler, worauf sich hier beim Erkalten das gebildete Glaubersalz größtenteils auskrystallisiert, und wie voranstehend weiter verfahren wird. Beim äthylschwefelsauren Natrium soll auf 110—120°, beim amylschwefelsauren auf 120—130° erhitzt werden.

LAUBENHEIMER<sup>3</sup> fand, daß Dinitrochlorbenzol bei mehrtägigem Kochen mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem schwefligsauren Natrium am Rückflußkühler das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure nebst Natriumnitrit liefert.



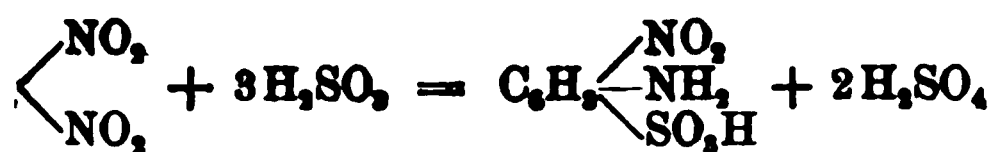
Schon PIRIA<sup>4</sup> hat auch gezeigt, daß  $\alpha$ -Nitronaphtalin bei der Behandlung mit Ammoniumsulfit in seiner Nitrogruppe reduziert wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in das Naphtylamin eintritt, ähnlich verhält sich hierbei das Dinitronaphtalin,<sup>5</sup> während Dinitroanthrachinon<sup>6</sup> nur reduziert wird. NIETZKI<sup>7</sup> fand aber weiter, daß m-Dinitrobenzol und seine Analogen sich wiederum der PIRIASchen Beobachtung entsprechend verhalten, und so liefert dasselbe nach diesem Verfahren

<sup>1</sup> B. 28. 909. — <sup>2</sup> D. R.-P. 55007. — <sup>3</sup> B. 15. 597. — <sup>4</sup> Ann. 78. 31.

<sup>5</sup> D. R.-P. 79577. — <sup>6</sup> D. R.-P. 78772.

<sup>7</sup> D. R.-P. 88097 und B. 29. 2448.



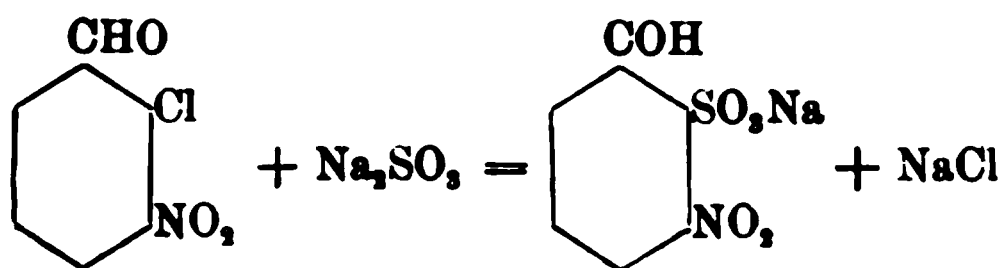


des m-Nitranilins.

ion sich am leichtesten bei Anwendung neutraler Alkali-ird in einem mit Rührer versehenen Kessel eine Lösung, les Natriumsulfit in 20—25 Litern Wasser enthält, erwärmt m Rühren 1,68 kg m-Dinitrobenzol in kleinen Portionen d das Dinitrobenzol schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaktion, n weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nach einiger Zeit einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche auf Zusatz von ure zur heißen Lösung die neue Säure in gelblichen

Die Reaktion verläuft bei Verwendung von Dinitrotoluol den Stellungen 1, 2, 4 weniger leicht und glatt. Siehe auch triumbisulfit die Mitteilungen WALTERS über die Reduktion iuren.

1 im Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen“, daß Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd mittels Sulfonierens m unter geeigneten Bedingungen nur die Orthoverbindung Nitriert man das Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd, anung auch mittels neutralen Sulfits erfolgen. Die Arbeit m folgender Art. 1 Teil technischer Monochlorbenzaldehyd,<sup>1</sup> 58 % o-Chlorbenzaldehyd und 42 % p-Chlorbenzaldehyd in 5 Teilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst, und unter Kühlen 7,5 Teilen Salpeterschwefelsäure von 53,6 % HNO<sub>3</sub>-Gehalt , wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen soll. Man läßt uige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt die in Eiswasser, filtriert ab, schmilzt den aus m-Nitro-o-chlor- l unverändertem p-Chlorbenzaldehyd bestehenden Rückstand, verlässige direkte Trennung nicht bekannt ist, denn beide sind en flüchtig, wenn auch der p-Chlorbenzaldehyd leichter flüchtig nig Soda enthaltendem Wasser um, und verkocht ihn hierauf Natriumbisulfitlösung von 35 %, welche vorher mit Soda- utralisiert ist, eine Stunde lang am Rückflusskühler. Hierauf p-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf ab, wobei man ihn direkt er Form erhält. Die rückständige gelbe Lösung des m-nitro- lfosauren Natriums

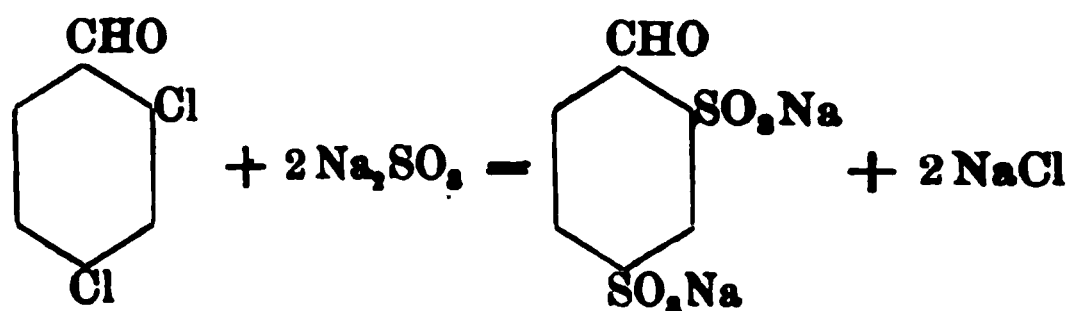


indampfen eine teilweise Zersetzung. Sie wird daher zweck- oder nach ihrer Überführung in m-Amido- oder m-Oxybenz- re zur Farbstoffdarstellung verwendet.

nn, während o-Chlorbenzaldehyd<sup>2</sup> erst bei höherer Temperatur lossenen Apparaten mit Natriumsulfit in Reaktion tritt,

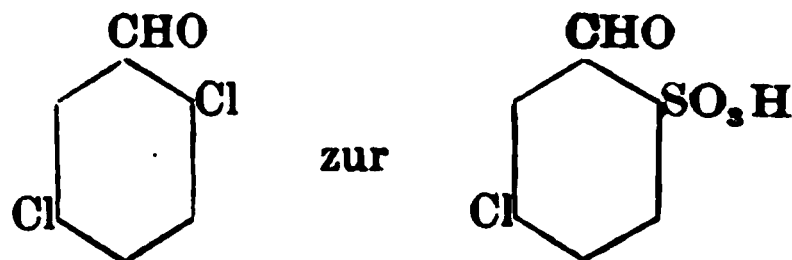
m-Chlornitrobenzaldehyd ( $C_6H_3 \cdot CHO \cdot Cl \cdot NO_2 = 1,2,5$ ) in kürzester Zeit schon beim Kochen mit einer wässrigen Natriumsulfitlösung in offenen Gefäßen in die m-Nitrobenzaldehydsulfosäure<sup>1</sup> übergeführt werden. Man neutralisiert hierzu 20 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung mit Soda, und erhitzt darauf mit 10 kg m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd so lange, d. h. ca. 10 bis 20 Minuten zum Kochen, bis aller Aldehyd in Lösung gegangen ist, worauf die entstandene gelbe Lösung des m-Nitro-o-sulfobenzaldehyds also am besten direkt weiter verarbeitet wird.

Im Anschluß hieran sei mitgeteilt, daß, wenn man 70 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung mit 100 Litern Wasser verdünnt, hierauf mit Natriumsulfit genau neutralisiert, und mit 100 kg o-p-Dichlorbenzaldehyd<sup>2</sup> in einem Druckkessel 9—10 Stunden auf 190—200° erhitzt, man nach dem Öffnen des Autoklaven eine Lösung des Natriumsalzes der Benzaldehyd-o-p-disulfosäure erhält. Diese wird



mit 10 kg Schwefelsäure versetzt, und bis zum Entfernen der überschüssigen schwefligen Säure gekocht, worauf die Disulfosäure sich aus der Lösung abscheidet.

Während hier also beide Chloratome gegen die Sulfogruppe ausgetauscht werden, ist das nun beim o-m-Dichlorbenzaldehyd<sup>3</sup> nicht der Fall, sondern man kommt von ihm



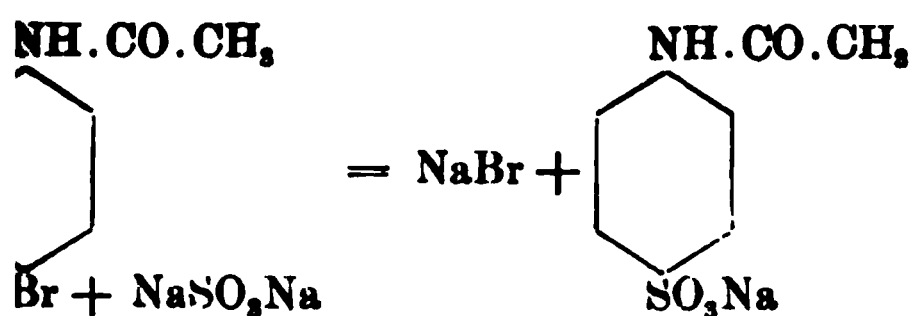
Chlorbenzaldehydsulfosäure, indem nur das orthoständige Chloratom in Reaktion tritt.

Einen Teil dieser Benzaldehydsulfosäuren<sup>4</sup> kann man auch durch direktes Sulfonieren gewinnen, aber die vorangehenden Methoden sind weit bequemer, und bei der außerordentlichen Verwendbarkeit des Benzaldehyds für Synthesen, bieten diese Abkömmlinge ein bedeutendes Interesse, da sie das Hinübernehmen von Sulfogruppen in die neuen Körper bei Kondensationen aller Art ermöglichen.

Auch in der Parastellung zur acetylierten Amidogruppe befindliches Brom wird bei höherer Temperatur durch neutrale oder saure schweflige Säure gegen die Sulfogruppe ausgetauscht. Denn wenn man 53,5 kg Parabromacetanilid (oder die entsprechende Menge p-Chloracetanilid) mit 250 Litern Wasser und 63 kg neutralem Natriumsulfit mehrere Stunden im Autoklav auf 160 bis 200° erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung

<sup>1</sup> D. R.-P. 94504. — <sup>2</sup> D. R.-P. 98321. — <sup>3</sup> D. P.-R. 91818.

<sup>4</sup> D. R.-P. 91815.



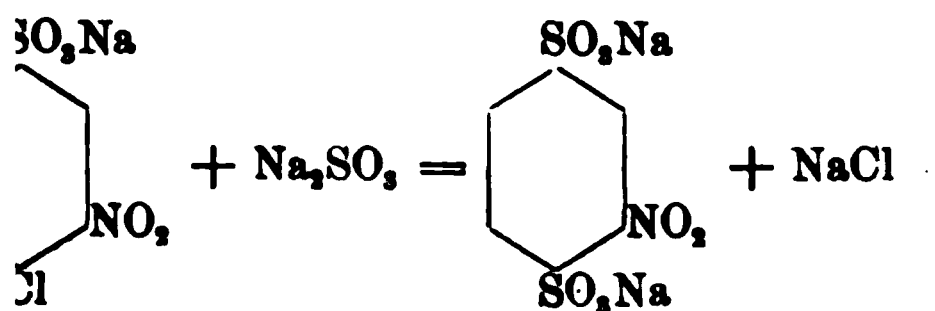
Natrium. Man dampft den Inhalt des Druckgefäßes ab, zieht dem Rückstand das Bromnatrium durch ein- bis zweifach mit Alkohol, worauf reines acetanilidsulfosaures Natrium

sulfosäure war noch technisch unzugänglich gewesen, und

Produkt bzw. Amidoprodukt  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} (1) \\ \text{---} \text{NH}_2 (3) \\ \text{SO}_3\text{H} (4) \end{array}$ , als man schon

$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{NH}_2 (1) \\ \text{---} \text{SO}_3\text{H} (2) \\ \text{SO}_3\text{H} (4) \end{array}$ <sup>1</sup> und  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} (2) \\ \text{---} \text{NH}_2 (5) \\ \text{SO}_3\text{H} (4) \end{array}$ <sup>2</sup> längere Zeit kannte.

Um die noch fehlenden Säure kam man dann durch Einwirkung auf p-chlor-m-nitrobenzolsulfosaures Natrium. 26 kg des Salzes wurden in 50 Litern Wasser gelöst, mit 30 kg krystallisiertem Natriumsulfit versetzt und 1—2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es erhielt sich bereits



aus Nitrobenzoldisulfosäure, dessen Menge man durch Titration kennen kann. Das Salz läßt sich gut aus verdünntem Alkohol durch eine Reduktion mit Essigsäure und Eisenpulver darstellen kennen.

Die Sulfite durch doppelte Umsetzung zur Einführung des Seitenketten dienen kann, zeigen uns folgende Verfahren.  $\omega$ -Chloracetanilid<sup>4</sup> mit 1 Mol. Natriumsulfit in wässriger Lösung. Das in Wasser sehr schwer lösliche  $\omega$ -Chloracetanilid löst sich rasch auf, und wenn dies vollständig eingetreten ist, filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das acetanilidsulfosäure aus.



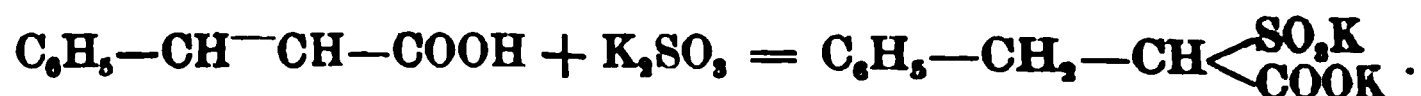
oder Bromkoffein<sup>5</sup> mit wässriger neutraler Natriumsulfit-Lösung oder im Autoklaven erhitzt, so bildet sich kaffeinsulfosäure als ein in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Pulver.

Die Verbindungen vermögen direkt neutrales Sulfit zu addieren und Sulfosäuren überzugehen.

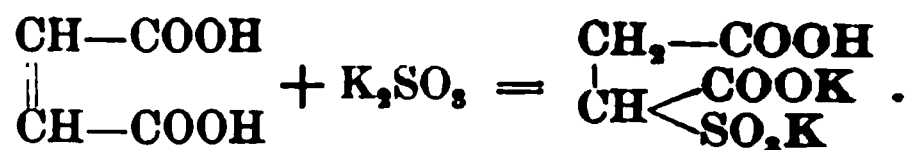
<sup>1</sup> und 198. 17. — <sup>2</sup> Ann. 188. 167. — <sup>3</sup> D. R.-P. 77192.

— <sup>5</sup> D. R.-P. 74045.

Wie VALET<sup>1</sup> mitteilt, hat STRECKER zuerst die Beobachtung gemacht, daß sich die Zimtsäure beim Erwärmen mit einer Lösung von neutralen schwefligsauren Alkalien mit ihnen zu einer Verbindung vereinigt, in welcher weder Zimtsäure noch schweflige Säure direkt nachweisbar sind. Er übertrug ihm die Untersuchung der entstehenden Produkte. Dazu wurde reine Zimtsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von 1 Mol. neutralem schwefligsaurem Kalium und der zehnfachen Menge Wasser ungefähr 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Zimtsäure hatte sich rasch gelöst, und nach der angegebenen Zeitdauer krystallisierte die Lösung nicht mehr. Jedoch fiel jetzt auf Essigsäurezusatz bald ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, der sich als das Kaliumsalz der Phenylsulfopropionsäure erwies.



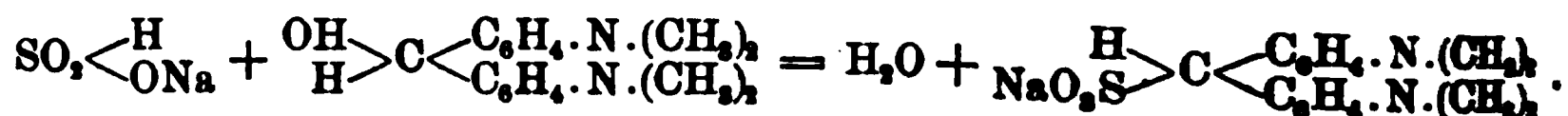
Als MESSEL<sup>2</sup> 23 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium (aus 100 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 400 ccm Wasser durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  bereitet) mehrere Stunden lang in einer Retorte am Rückflußkühler kochte, schieden sich beim Erkalten Krystalle von saurem sulfobernsteinsäurem Kalium aus



#### d) Saures Natriumsulfit.

Saures Natriumsulfit liefert sowohl eigentliche Sulfosäure als auch Additionsprodukte an Aldehyde und Ketone, die zumeist wieder leicht spaltbar sind. Den Verlauf beider Arten von Reaktionen wollen wir hier erörtern.

Das saure Natriumsulfit vermag ganz wie die freie schweflige Säure manche Hydrole in Sulfosäuren (siehe Seite 1108) überzuführen. Kocht man z. B. 20 g Tetramethyldiamidobenzhydrol<sup>3</sup> mit etwa 150 g ca. 30 prozentiger Bisulfitlösung so lange am Rückflußkühler, bis Auflösung erfolgt ist, so hat sich folgende Umsetzung vollzogen.



Dabei ist zu beachten, daß bei dieser Umsetzung das Natriumsalz einer Sulfosäure aus der aliphatischen Reihe entsteht, indem die Sulfogruppe am Methankohlenstoffatom sitzt. Seine noch heiße Lösung wird mit Kochsalz gesättigt, und das beim Erkalten auskrystallisierende Salz, das tetramethyldiamidodiphenylmethansulfosaure Natrium durch Absaugen gewonnen.

Daß konzentrierte und verdünnte Lösungen von Sulfiten nicht immer zum gleichen Produkt führen, wenn im Ausgangsmaterial Halogen vorhanden ist, zumal wenn sie bald neutral bald sauer zur Verwendung kommen, hat STENHOUSE beim Bromanil konstatiert, und haben GRAEBE und WELTZER<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ann. 154. 63 (1870). — <sup>2</sup> Ann. 157. 15. — <sup>3</sup> D. R.-P. 67434.

<sup>4</sup> Ann. 263. 38.

festgestellt. Konzentrierte Lösungen von Kaliumsulfid liefern thiochronsäures Kalium



verdünnte Lösungen von Bisulfid an, so entsteht das Salz chinondisulfosäure. 1 g Bromanil wurde in 40 ccm einer 8 g Kaliumsulfid enthielt, eingetragen, und schwach erwärmt; Temperatur gesteigert, bis alles Bromanil gelöst war, worauf andampfen dibromhydrochinondisulfosäures Kalium ausschied.



angehenden (Seite 1113) wissen wir, daß PIRIA<sup>1</sup> schon fand, Ainderivate durch schwefligsaures Alkali in Amidosulfosäuren n, und daß NIETZKI<sup>2</sup> zeigte, wie in der Benzolreihe entommt, indem Dinitrokohlenwasserstoffe so in Nitroamidosulfosar sind. Aber p-Nitrotoluol z. B. verhält sich anders und giebt e nur Toluidin und keine Sulfosäure. Doch fand später trotz dieser Beobachtung p-Nitrobenzoesäure eine Sulfosäure ann die besetzte p-Stelle den Grund der Nichtsulfonierbarkeit weiter liefse sich denken, daß die Schwerlöslichkeit des p-Nitro e spiele. Doch kann es dieses ebenfalls nicht sein, da die Nitrotoluol-p-sulfosäure, bei der zudem die Parastelle gegenippe frei ist, gleichfalls keine Toluidindisulfosäure giebt, sondern afstem Reaktionsverlauf zur Monosulfosäure reduziert wird. speziell die Nitrokarbonsäuren besonders leicht in Amido- i überzuführen. Giebt man festes oder flüssiges Natrium- onzentrierten heißen Lösung des Salzes einer Nitrokarbon- ine heftige Reaktion ein, deren Resultat auch hier die Re- ogruppe ist, aber unter gleichzeitigem Eintritt von ein oder . Diese Einwirkung findet in dem angegebenen Sinne selbst ung statt, wenn z. B. die sodaalkalische Lösung von m-nitro- rium mit einer ebenfalls durch Soda alkalisch gemachten iumsulfid versetzt und einige Zeit für sich und nachträglich äure gekocht wird. Selbst wenn hierbei kein Sulfidüberschufs , so daß nicht etwa an eine erst nachträgliche Reduktions- chen mit Säure zu denken ist, erhält man Mono- und auch von letzteren entstehen in ursprünglich alkalischer Lösung raler oder saurer Lösung.

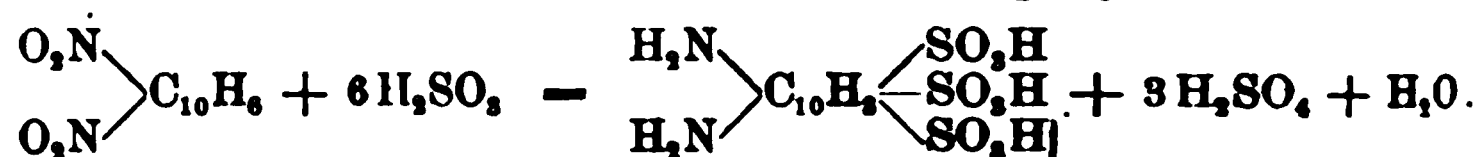
et etwa derart, daß man 25 Teile m-nitrobenzoesäures Natrium sser kochend löst, und so langsam mit 40 Teilen Natrium- i 30 % SO<sub>2</sub>-Gehalt versetzt, daß die Flüssigkeit nicht zum ommt, aber auch bei abgestelltem Dampf im Kochen bleibt. Hauptreaktion wird sechs Stunden weiter erhitzt, worauf le Wasser und ebensoviel Salzsäure zugefügt werden. Ist die fortgekocht, so wird die erkaltete Masse filtriert und gepresst. erhält man die m-Amidobenzoemonosulfosäure, während eine

<sup>1</sup> (1851). — <sup>2</sup> B. 29. 2448. — <sup>3</sup> D. R.-P. 109487.

geringe Menge derselben und die gebildete Disulfosäure in die Abfällungen gehen. Will man letztere darstellen, so werden 25 Teile m-nitrobenzoesäure Natrium in 250 Teilen Wasser gelöst und erhitzt. Während des Kochens läßt man eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 50 Teilen Natriumbisulfit in 150 Teilen Wasser einlaufen und erhält 12 Stunden im Kochen, so daß sich das Flüssigkeitsvolumen auf die Hälfte reduziert. Man versetzt nun mit 65 Teilen Salzsäure, kocht die schweflige Säure weg, läßt erkalten, filtriert etwas Monosulfosäure ab und verwendet das Filtrat direkt zur Herstellung von Azofarbstoffen, da sich die Disulfosäure nicht abscheiden, auch nicht von den in der Lösung befindlichen Salzen trennen läßt.

Kocht man, wie weiter gefunden wurde, 100 Teile o- oder p-Nitrosalicylsäure<sup>1</sup> mit 100 Teilen Natriumbisulfit, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, so hat man auch hier in der Lösung die erwartete Amidosulfosalicylsäure. Zu ihrer Abscheidung säuert man mit Salzsäure an, kocht auch hier die schweflige Säure fort, worauf sie beim Abkühlen sich ausscheidet.

Läßt man Bisulfitlösungen auf  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dinitronaphtalinlösungen wirken, so werden nicht nur die beiden Nitrogruppen reduziert, sondern zugleich treten drei Sulfogruppen ins Molekül und man bekommt eine Naphtylendiamintrisulfosäure.<sup>2</sup>



Geht man aber von der  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dinitronaphtalin- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure aus, so erhält man glatt die  $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure.<sup>3</sup> Hier wird somit eine Nitrogruppe reduziert, eine zweite gleichzeitig durch Hydroxyl ersetzt. Dann erhitzt man 200 kg Natriumsalz der Dinitronaphtalindisulfosäure in einem verbleiten Druckkessel mit 400 Litern Wasser und 1100 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung unter Rühren auf 100—150°, bis in einer herausgenommenen Probe keine Zunahme von Amidonaphtoldisulfosäure mehr zu konstatieren ist. Die Masse wird hierauf in ca. 1000 Liter Wasser eingetragen, schwach alkalisch gemacht, und nach der Filtration mit einer Mineralsäure angesäuert, worauf sich die neue Säure in Krystallen ihres sauren Natriumsalzes abscheidet. Arbeitet man in offenen Gefäßen, so tritt nach längeren Erhitzen auf 90—100° ebenfalls völlige Lösung ein, worauf Salzsäure das gleiche Salz ausfällt. Arbeitet man statt mit saurem, mit neutralem Natriumbisulfit, wobei man längere Zeit am Rückflusskühler kochen muß, so tritt ebenfalls unter starker Ammoniakentwicklung bald völlige Lösung ein, worauf nach beendigter Gasentwicklung Salzsäurezusatz wiederum das gleiche Salz liefert.

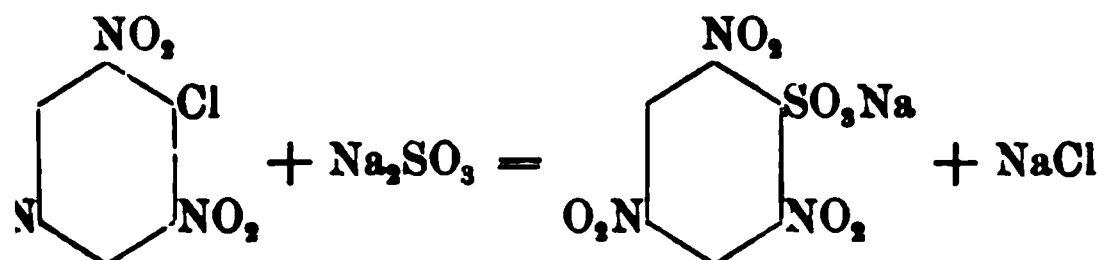
Auch in der Anthracenreihe kann man mittels Bisulfits zu Sulfosäuren kommen. So liefert Diamidoanthrachinon durch Zusammenschmelzen bei 150 bis 160° mit der drei- bis vierfachen Menge Oxalsäure ein Oxalat, das durch Nitrieren (siehe Seite 1088) in konzentrierter Schwefelsäure das acylierte Dinitrodiamidoanthrachinon giebt. Kochen mit Sodalösung liefert bereits das freie Dinitroprodukt. Dieses läßt sich dann folgender Weise in Tetramidoanthrachinonsulfosäuren<sup>4</sup> überführen. Ein Teil von ihm wird mit vier bis fünf Teilen Natriumbisulfitlösung am Rückflusskühler gekocht, bis in einer filtrierten Probe kein Dinitroderivat mehr nachweisbar ist, durch Versetzen der Lösung

<sup>1</sup> D. R.-P. 123115. — <sup>2</sup> D. R.-P. 79577. — <sup>3</sup> D. R.-P. 118944.

<sup>4</sup> D. R.-P. 126804.

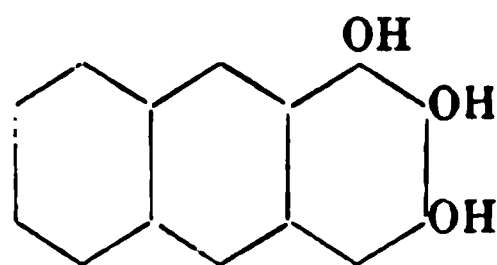
ar Mineralsäure wird das entstandene Gemisch isomerer  
hinonsulfosäuren abgeschieden, die leicht in Pyridin und Anilin

festes Bisulfit verwendbar ist, ersehen wir daraus, daß  
ur Trinitrobenzolsulfosäure in Form ihres Natriumsalzes kam,  
olische Pikrylchloridlösung mit einem Überschuß von festem  
ulfit, das durch fast völliges Eindampfen einer mit schwefliger  
en Sodalösung auf dem Wasserbade erhalten war



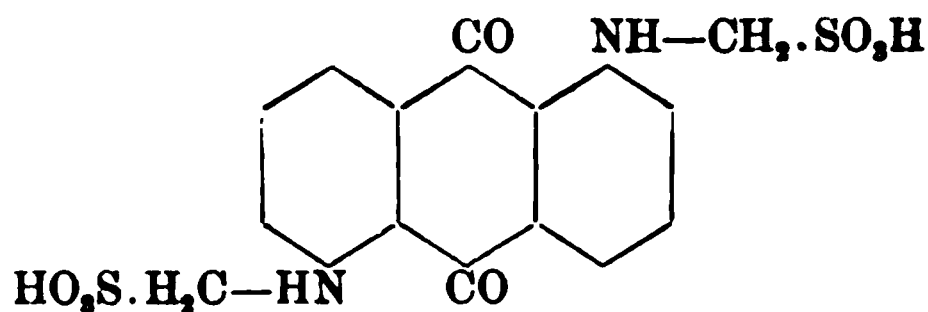
Kochen erhitzte.

Darstellung einer leicht löslichen Sulfosäure des Anthragallols



nicht gelungen. Man kam zuerst mittels Bisulfits<sup>3</sup> zu ihr,  
er 10prozentigen Paste des aus  $\beta$ -Amidoalizarin durch Ein-  
n bei Gegenwart von Wasser entstehenden Bromanthragallols<sup>3</sup>  
atlauge von 40° B. einige Zeit zum Kochen erhitzt wurden,  
eil in Lösung gegangen war. Durch Abfiltrieren trennte man  
en Bromid. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein  
salzes der Sulfosäure krystallinisch ab, der Rest kann durch  
isoliert werden, und Umkrystallisieren aus Wasser liefert  
olsulfosaures Natrium.

reaktion, mittels gleichzeitiger Einwirkung von Formaldehyd  
Methylsulfosäuren der Benzolreihe zu kommen, ist auf die  
bertragbar. Man erhält nämlich, wenn man Phenole<sup>4</sup> mit  
l Bisulfit zusammenbringt, die Methylsulfosäuren der betreffen-  
Anschluß daran wurde also weiter gefunden, daß sich die  
one und ihre Derivate z. B. die Amidooxyanthrachinone und  
entsprechend verhalten, indem hier der Methylsulfosäurerest  
pe eintritt. So bildet sich aus dem 1,5-Diamidoanthrachinon<sup>5</sup>  
on folgender Konstitution, wenn man



82. 117. — <sup>3</sup> D. R.-P. 125575.  
res darüber im D. R.-P. 126015. — <sup>4</sup> D. R.-P. 87935.  
2115.



100 kg einer 10prozentigen Paste von 1,5-Diamidoanthrachinon mit 300 Liter Wasser, 10 kg 40prozentige Formaldehydlösung, 20 Liter 40prozentige Natriumbisulfitlösung und 40 Liter rauchende Salzsäure von 33 % Gehalt unter gutem Umrühren auf ca. 50—60° so lange erwärmt, bis alles oder fast alles Diamidoanthrachinon mit roter Farbe in Lösung gegangen, was nach verhältnismäßig kurzer Zeit der Fall ist, worauf man aus dem Filtrat die Verbindung mit Kochsalz oder Chlorkalium aussalzt. Genau wie 1,5-Diamidoanthrachinon verhalten sich auch seine Isomeren, das 1,8- und das 1,7-Derivat.

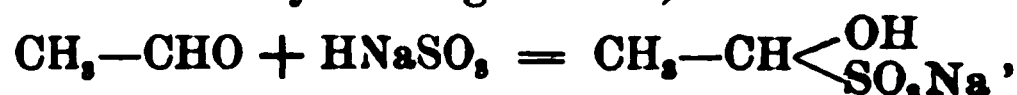
Nach SPIEGEL<sup>1</sup> zeigen viele Azofarbstoffe die Eigenschaft, sich mit Bisulfiten zu Sulfosäuren zu vereinigen. Azobenzol selbst wurde von ihm mit einem beträchtlichen Überschuss von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs geht alles in Lösung, schliesslich erstarrt aber das Ganze durch abgeschiedene Krystalle, die sich als das Ammonsalz einer Monosulfaminsäure des Benzidins erweisen.



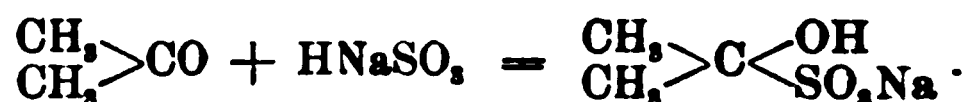
Die Reaktion bleibt also in diesem Falle nicht bei der Addition stehen, sondern bewirkt auch noch eine Umlagerung analog derjenigen, zu welcher das Azobenzol, bzw. Hydrabenzol an sich neigen.

#### (Verhalten von Aldehyden und Ketonen.)

Wir kommen nun zur Eigenschaft der Aldehyde und Ketone, durch Addition von Natriumbisulfit Oxysulfosäuren zu liefern, die allerdings meist so leicht zersetzlich sind, daß man diese krystallisierenden Verbindungen häufig nur zur Reinigung des Ausgangsmaterials verwendet, zu welchem Zwecke sie aber auch, wenn sie nicht krystallisieren, (siehe Seite 1124) dienen können. BERTAGNI<sup>2</sup> hat diese Reaktion der Aldehyde aufgefunden,



und die gleiche Eigenschaft der Ketone konstatierte LIMPRICHT<sup>3</sup>



Bemerkt sei, daß aber hochmolekulare Ketone eine derartige Doppelverbindung öfters nicht geben.

Diese Reinigungsmethode namentlich von Aldehyden ist für viele von diesen lange Zeit die einzig anwendbare geblieben, wenn es sich um irgendwie größere Mengen derselben handelte, siehe aber eine neuere Methode Seite 792. Sie ist auch bei recht komplizierten Aldehyden verwendbar, bei denen andererseits auch verhältnismäßig feste Bindung eintritt. Als z. B. WOLFFENSTEIN<sup>4</sup> salzsauren  $\alpha$ -Propylamidovaleraldehyd (1 g) mit der molekularen Menge Natriumbisulfit (1,8 g 40prozentige Lösung) versetzte, trat eine ölige Abscheidung ein. Nach mehrstündigem Stehenlassen verwandelte sie sich

<sup>1</sup> B. 18. 1481. — <sup>2</sup> Ann. 85. 271. — <sup>3</sup> Ann. 93. 238.

<sup>4</sup> B. 28. 1463.

n. Ausbeute: 0,8 g. Die mit Wasser gut ausgewaschenen n kein Chlor und keine schweflige Säure mehr, sie reagierten n im stande, Kohlensäure auszutreiben.

len TIEMANN und SEMMLER<sup>1</sup> mit, daß die leicht erhältliche lisierende Doppelverbindung des Citrals mit Natriumbisulfit ein halten zeigt. Sie geht unter Erwärmen wieder in Lösung, einige Zeit bei nicht allzu niedriger Temperatur mit der , welcher sie sich abgeschieden hat, in Berührung läßt. Es ein Natriumsalz einer Sulfosäure, aus welchem Citral durch und Hydrate der Alkalimetalle nicht mehr abzuscheiden ist. reagieren Ketone oder Aldehyde, welche die Karbonylgruppe ltgebundenen Kohlenstoffatom verknüpft enthalten, mit Natrium- ner in dieser Weise. Auf einen entsprechenden Fall hat sam gemacht.

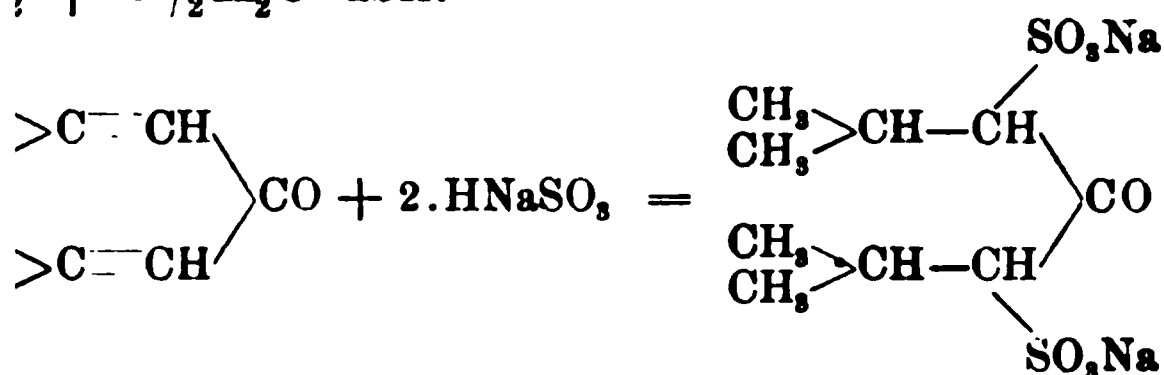
auch die Ausscheidung der Doppelverbindung von den igen ab. So konnten BECKMANN und PLEISSNER<sup>2</sup> keine g beim Pulegon erhalten. BAEYER<sup>4</sup> kam aber zu ihr, als Pulegii mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50—60 ccm Alkohol n. Nach 10 Tagen war das Ganze zu einem Krystallkuchen

rhielt durch Sättigen einer Lösung von 1 Teil Methyläthyl- eilen Wasser mit SO<sub>2</sub>, welche Lösung er im Einschlufrohr , also sogar mittels freier schwefliger Säure, eine Sulfosäure C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O(SO<sub>3</sub>H). Nach ihm vereinigen sich speziell ungesättigte eicht mit Natriumbisulfit zu Sulfosäuren.

ER<sup>6</sup> löst sich Mesityloxyd bei längerem Stehen mit einer kon- g von Natriumbisulfit auf und geht in das Salz einer Isopro- re über



H<sub>14</sub>O löst seine beiden doppelten Verbindungen und geht in , + 2½ H<sub>2</sub>O über.



nan 1 Molekül o-Nitrophenylmilchsäureketon<sup>7</sup> mit 1 Molekül so findet bei 50—55° fast augenblicklich Lösung statt, während Temperatur das gelöste Keton sich emulsionsartig wieder ab- clare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Paste von kleinen e letzteren sind in dieser Form, sowie auch nach dem Trocknen er leicht löslich.

0. — <sup>2</sup> Ann. 275. 377. — <sup>3</sup> Ann. 262. 1. — <sup>4</sup> B. 28. 652. 661. — <sup>6</sup> B. 16. 1727. — <sup>7</sup> D. R.-P. 73377.

Zur Reinigung des Diketoexamethylens verfuhr FEIST<sup>1</sup> so, daß er die wässerige, noch unreine Lösung desselben mit Natriumbisulfit schüttelte, mit dem sich das Diketon in der Lösung vereinigt. Doch bleibt diese Doppelverbindung gelöst. Zur Beseitigung von Verunreinigungen wurde die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, und nun die Bisulfitdoppelverbindung wieder in ihre Bestandteile zerlegt.

Für gewöhnlich erfolgt die Wiedergewinnung von Aldehyden oder Ketonen aus den Doppelverbindungen so, daß man sie durch Kochen mit Lösungen von neutralem oder saurem Natriumkarbonat zerlegt. Aber zur Gewinnung des oben erwähnten Pulegons z. B. wendet man am besten Kalilauge an, weil Soda zu langsam wirkt, zieht mit Äther aus und destilliert den Rückstand im Vakuum. Auch HERZIG<sup>2</sup> konnte aus der Doppelverbindung des Tiglinaldehyds den Aldehyd nicht durch Natriumkarbonat, sondern erst durch Barythydrat gewinnen. FEIST hinwiederum spaltete die Doppelverbindung des Diketoexamethylens durch längeres Kochen mit Schwefelsäure am Rückflusskühler, worauf er die Lösung genau mit Soda neutralisierte unter Vermeidung jeden Überschusses, der sofort Braunfärbung veranlaßt. Durch Ausfrieren und Abfiltrieren wird der größte Teil des Natriumsulfats entfernt, worauf man die Flüssigkeit mit Ammonsulfat sättigt und 8—10mal mit Chloroform extrahiert. Dieses hinterläßt einen Rückstand, aus dem allmählich das Diketoexamethylen auskrystallisiert.

### Äthionsäureanhydrid und -chlorhydrin.

Für Sulfonierungszwecke sind auch das Äthionsäureanhydrid und Äthionsäurechlorhydrin<sup>3</sup> empfohlen worden. Insbesondere sollen Sulfosäuren der Rosanilinfarbstoffe so erhalten werden, daß man sie mit 3—4 Teilen der genannten Verbindungen bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit einige Zeit auf 100° erhitzt. Man erhält Äthionsäureanhydrid durch Vereinigen von Schwefelsäureanhydrid mit Äthylen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, und Äthionsäurechlorhydrin bekommt man nach PURGOLD,<sup>4</sup> wenn man bei 0° auf Schwefelsäureanhydrid Chloräthyl leitet. Hierbei verflüssigt sich ersteres nach und nach. Nach dem Erhitzen auf 100° schüttet man die Flüssigkeit tropfenweise in Wasser von 0°, wobei sich ein schweres Öl abscheidet, welches mit wasserfreiem Kupfersulfat<sup>5</sup> getrocknet wird. Ausbeute 600 g aus 2000 g SO<sub>3</sub>. Dies Öl wird im Vakuum rektifiziert und liefert das im luftverdünnten Raume bei 80—82° siedende C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> $\begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$  in reinem Zustande.

Im Vorangehenden finden wir Näheres über folgende Sulfosäuren:

*Acetanilidsulfosäure* S. 1117.

*Äthylbenzolsulfosäure* S. 1082.

*Äthylsulfosäure* S. 1113. 1114.

*Alixarin* S. 1094.

*Amidoalixarinsulfosäure* S. 1089.

*Amidobenzoessulfosäure* aus Nitrobenzoessäure S. 1120.

*Amidobenzoedisulfosäure* aus Nitrobenzoessäure S. 1119.

*Amidonaphtoldisulfosäure* S. 1101.

*Amidonaphtolsulfosäure* S. 1094.

*Amidophenoldisulfosäure* aus Nitrophenol S. 1120.

*Amidophenolsulfosäure* S. 1108.

*Amidosulfosalicylsäure* aus Nitrososalicylsäure S. 1120.

*Amidotoluolsulfosäure* S. 1105.

*Anilinsulfosäure* S. 1080.

<sup>1</sup> B. 28. 740. — <sup>2</sup> M. Ch. 3. 119. — <sup>3</sup> D. R.-P. 19847.

<sup>4</sup> Z. Ch. 1868. 669, siehe auch J. pr. Ch. 2. 19. 253. — <sup>5</sup> B. 6. 502.

- S. 1112.  
 ure S. 1094.  
 re S. 1093. 1095. 1097.  
 lfosäure S. 1080.  
 säure S. 1080.  
 äure S. 1121.  
 osäure aus Dichlorbenz-  
 l.  
 ure S. 1106.  
 säure S. 1122.  
 lfosäure S. 1106.  
 re S. 1080. 1092. 1105.  
 osäure S. 1106.  
 äure S. 1106.  
 e S. 1097. 1117.  
 aus Anilin S. 1109. 1112.  
 S. 1080. 1082. 1097. 1101.  
 re S. 1095. 1097.  
 ure S. 1090.  
 re S. 1083.  
 sulfosäure aus Dichlor-  
 1116.  
 ure S. 1091.  
 S. 1123.  
 nondimethylsulfosäure  
 ure S. 1109.  
 säure S. 1104.  
 ndisulfosäure aus Brom-  
 osäure S. 1104.  
 oxysulfosäure S. 1124.  
 lfosäure S. 1082.  
 e S. 1090.  
 S. 1090.  
 e S. 1103.  
 lfosäure aus salpeter-  
 enzol S. 1109.  
 aus Phenylglykokoll  
 S. 1117.  
 iure S. 1091. 1101.  
 säure S. 1105.  
 äure S. 1100.  
 ure S. 1089.  
 fosäure S. 1078.  
 lfosäure S. 1087.  
 säure S. 1087.  
 S. 1097.  
 ure S. 1092. 1103.  
 fosäure S. 1087.  
 e S. 1084. 1086. 1103. 1104.  
 osäure S. 1104.  
 Naphtylamindisulfosäure S. 1088.  
 Naphtylaminsulfosäure aus Bromnaphtalin-  
 sulfosäure, Naphtylamin, Naphtylamin-  
 chlorhydrat S. 1080. 1081. 1092.  
 Naphtylamintrisulfosäure S. 1087. 1088.  
 Naphtylendiamintrisulfosäure S. 1120.  
 Naphtylschwefelsäure S. 1084.  
 Nitranilinsulfosäure aus Dinitrobenzol  
 S. 1115.  
 Nitrobenzaldehydsulfosäure aus Nitrochlor-  
 benzaldehyd S. 1116.  
 Nitrobenzoldisulfosäure aus Chlornitro-  
 benzolsulfosäure S. 1117.  
 Nitrobenzolsulfosäure S. 1102.  
 Nitrochlorbenzolsulfosäure aus Nitrochlor-  
 benzaldehyd S. 1114.  
 Oxybenzaldehydsulfosäure S. 1078. 1115.  
 Phenolsulfosäure S. 1081. 1099.  
 Phenylamidoazobenzolsulfosäure S. 1103.  
 Phenylendiamindisulfosäure S. 1091.  
 Phenylhydrazinsulfosäure S. 1098.  
 Phenylsulfaminsäure S. 1102.  
 Phenylsulfopropionsäure aus Zimtsäure  
 S. 1118.  
 Pulegonoxysulfosäure S. 1123.  
 Rosanilinsulfosäure S. 1093. 1095. 1103.  
 1105. 1124.  
 Sulfanilsäure S. 1097. 1104. 1113.  
 Sulfobenzoessäure S. 1020. 1101.  
 Sulfobernsteinsäure S. 1107. 1118.  
 Sulfobrombenzoessäure S. 1086.  
 Sulfobuttersäure S. 1107.  
 Sulfoisophtalsäure S. 1087. 1090.  
 Sulfokapronsäureester S. 1100.  
 Sulfophtalsäure aus Naphtalin S. 1090.  
 Sulfotoluylsäure S. 1082. 1090.  
 Tetramethyldiamidomethylamidotriphenyl-  
 methansulfinsäure S. 1110.  
 Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfo-  
 säure S. 1092.  
 Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfo-  
 säure S. 1108. 1118.  
 Tetramethyldiamidodiphenylnaphtalin-  
 disulfosäure S. 1111.  
 Tetramidoanthrachinonsulfosäure aus Tetr-  
 amidoanthrachinonoxaminsäure, Di-  
 nitrodiamidoanthrachinon S. 1088. 1120.  
 Thiochronsäure aus Bromanil S. 1119.  
 Tolidinsulfosäure S. 1107.  
 Toluidindisulfosäure S. 1102.  
 Toluoltrisulfosäure S. 1103.  
 Trinitrobenzolsulfosäure aus Pikrylchlorid  
 S. 1121.  
 Xyloldisulfosäure S. 1103.

ügt zur Trennung Isomerer der Unterschied ihrer Löslichkeit in nahestehenden Derivats in einem geeigneten Lösungsmittel, einfaches Umkrystallisieren den Zweck erreichen läßt. So reinen Nitrozimtsäuren über ihre Äthylester. Rohe Nitrozimtsäure durch Eintragen von Zimtsäure in starke Salpetersäure bei niedriger Temperatur u. s. w. erhält, wird dazu nach BEILSTEIN und KUHLE nach dem mit kaltem Alkohol übergossen und mit salzsaurem Gas verestert. Fällt man die Mischung von Para- und Metanitro-Ästern in kaltem Wasser, so fällt die Paraester aus, und nach dem Verdunsten im Wasserbade nimmt man den Rückstand mit kaltem Äther auf. Die Ätherlösung hinterläßt den Metaester als allmählich erstarrendes Öl. Aber natürlich versagt das einfache Umkrystallisieren noch bei derartigen Trennungen als es für sie anwendbar ist. Doch hat man gesehen, daß nach ERDMANN<sup>2</sup> für Alkalisalze isomerer Säuren Methylalkohol als Krystallisationsmittel in Betracht zu kommen, wenn auch die Scheidung von isomeren Alkali- oder Erdwasseriger Lösung meist wenig aussichtsvoll ist, indem nur ein Teil von ihnen im Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich sein kann. So z. B. beim 1-nitronaphtalin-5-sulfosaurem Calcium, 1-nitro-5-sulfosaurem Ammonium, 1-naphtylamin-8-sulfosaurem Natrium, 1-nitro-8-sulfosaurem Calcium oder Natrium fand, so erweist sich schon Methylalkohol als absolutem oder wasserhaltigem Äthylalkohol nach ihm als ein weit ausgezeichneteres Scheidungsmittel namentlich für Natriumsalze kommt also noch der Methylalkohol hinzu, was wohl allgemein von Naphtalinabkömmlingen gelten wird, auf die sich beinahe alle Arbeiten beziehen. Die Mehrzahl der naphtalinsulfosauren, auch der in absolutem Äthylalkohol unlöslichen, löst sich z. B. in Methylalkohol leicht auf; einige wenige sind aber in Methylalkohol unlöslich. Für die Isolierung der Salze dieser Säuren ist daher Methylalkohol von unschätzbarem Werte, selbst aus den schwierigsten Gemischen werden sie nach dieser Methode meist in reinem Zustande erhalten.

Bei der Abscheidung von festen Isomeren aus ihren flüssigen Gemischen ist die Abscheidung von festen Isomeren aus ihren flüssigen Gemischen in Betracht zu ziehen. So kommt unter den Produkten der Teerdestillation ein Gemisch der beiden Methylnaphtaline vor, von denen das eine krystallisiert, das andere nicht. Das Gemisch siedet zwischen 239 und 243°, somit ist die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Destillation nicht möglich. Die Trennung des festen Methylnaphtalins, welches die  $\beta$ -Verbindung ist, ist keine Schwierigkeit. Die Befreiung der flüssigen  $\alpha$ -Verbindung von der gelösten  $\beta$ -Verbindung gelang aber erst WENDT,<sup>3</sup> nachdem er gefunden hatte, welche Öle vollständig von gelösten krystallinischen Substanzen frei zu machen gestattet, während man sich im allgemeinen die krystallinischen Substanzen aus Ölen rein zu gewinnen

Das Prinzip seines Apparates ist folgendes: Das zu trennende Gemenge wird so weit abgekühlt, daß es durchweg hart und fest ist, und zwar in einem vor äußerer Temperaturwirkung gut geschützten Behälter. Überläßt man darauf das Gemenge samt den umgebenden Abkühlungsflüssigkeiten sich selbst, so wird die Temperatur im Behälter, vorausgesetzt, daß die umgebende Temperatur höher ist, allmählich steigen. Sobald nun der niedrigste Schmelzpunkt eines Körpers in dem Gemenge erreicht ist, wird er zu schmelzen beginnen, und zwar allmählich, da die nötige Schmelzwärme nur langsam von außen zugeführt wird. Während dieses Schmelzens ist der entstehenden Flüssigkeit Gelegenheit gegeben, durch ein am Boden befindliches Sieb mit Leinwandfilter abzutropfen. Bei der ungefähren Schmelztemperatur wird der schmelzende Körper eine ganz geringe oder gar keine Lösefähigkeit für beigemengte feste Substanzen besitzen. Durch mehrfaches Wiederholen des Prozesses tropft sogar zuletzt bei konstantem Schmelzpunkt ein von den höher schmelzenden Substanzen völlig freies Öl ab. Durch jedwede Saug- oder Druckvorrichtung, besonders dicht am Filter bzw. beim Durchgange durch die Poren des Filters wird der Erfolg des Verfahrens vollständig verändert, so daß eine solche Vorrichtung ganz ausgeschlossen bleiben muß. Falls nicht viel feste Substanz vorhanden ist, geht das Abtropfen in einem zweckmäßigen Apparate auch so schon schnell von statten.

Als weitere allgemeine nngemein häufig verwendbare Trennungsmethode ist bei nicht zu schwerflüchtigen aromatischen Derivaten die charakteristische Eigenschaft der Orthoverbindungen heranzuziehen, mit Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig als die isomeren Verbindungen zu sein, was von FRITTE und RAMSAY<sup>1</sup> zuerst erkannt worden ist. Dieses Verhalten zeigt sich, sagten sie damals (1873), besonders deutlich bei denjenigen Klassen von Körpern, welche schwer flüchtig mit Wasserdämpfen sind, wie z. B. bei den Oxysäuren und den zweibasischen Säuren. Die Salicylsäure verflüchtigt sich ziemlich leicht mit den Wasserdämpfen, die m- und p-Verbindung sind nicht damit flüchtig; die Phtalsäure ist flüchtig, die Tere- und Isophtalsäure sind es nicht.

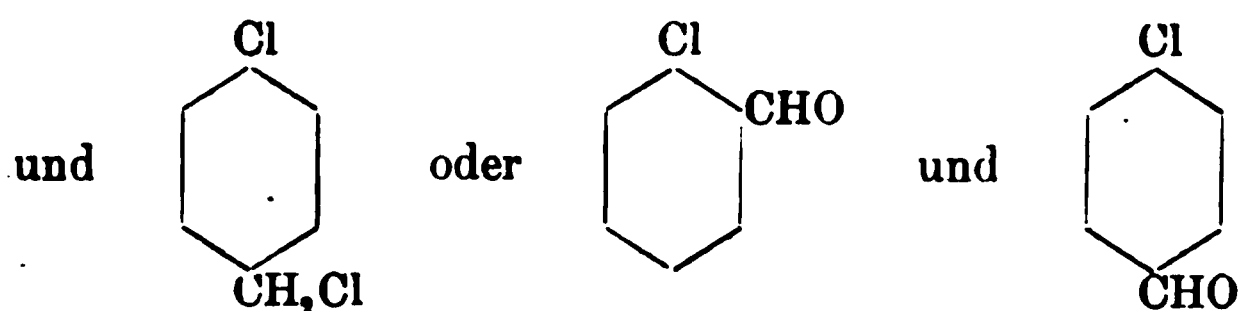
Ist eine Orthoverbindung mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, so ist damit zumeist auch die bequemste Reindarstellung für sie gegeben. So trägt man zur Gewinnung von Nitrophenol in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34 und 2 Teilen Wasser 0,5 Teile Phenol ein, rührt gut und trennt nach einiger Zeit das am Boden liegende Öl von der wässrigen Flüssigkeit. Das mit Wasser gewaschene Öl wird mit überhitztem Wasserdampf destilliert, mit dem das o-Nitrophenol übergeht, während das p-Nitrophenol sich im rückständigen heißen Wasser gelöst hat, aus dem es hernach auskristallisiert.

### Trennungen mittels Sulfonierens.

Gemische von aromatischen Körpern, namentlich Kohlenwasserstoffen, welche sich nicht direkt trennen lassen, können manchmal in Form ihrer Sulfosäuren bzw. durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure oder in Form von Salzen ihrer Sulfosäuren zerlegt werden.

<sup>1</sup> Ann. 168. 249.

Gemischen von o- und p-Chlortoluol, sowie von o- und p-Chlorbenzaldehyd



benzaldehyd die einzelnen Komponenten rein darzustellen, auf unüberwindliche Schwierigkeiten. So mußte man, um benzaldehyd zu gelangen, da reines o-Chlortoluol nicht direkt auf dem Umwege über das o-Toluidin durch Austausch der Chlor nach SANDMEYERS oder GATTERMANNS Methode gehen. Auch die Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd durch Chlorzimtsäure und ähnliches konnten technisch nicht in Berlin hatte wohl SEELIG<sup>1</sup> ein Verfahren angegeben, bei dem die o- und p-Chlortoluol darauf beruht, daß o-Chlortoluol leichter in eine Sulfosäure umgewandelt werden kann. Sulfonierung von technischem Chlortoluol stets eine gewisse m-Sulfosäure mitgebildet wird, von der die Orthoverbindung in der Kaliumsalze getrennt werden muß, da ferner das rückgewonnene Chlortoluol trotzdem noch Orthoverbindung enthält. Diese Methode Verluste bis zu 28 % in sich schließt, ist auch nicht verwertbar gewesen. Dagegen läßt sich sein Verfahren auf technische Gemische von o- und p-Chlorbenzaldehyd<sup>2</sup> nicht aus den direkten Chlorierungsprodukten des Toluols zu ziehen, denn es ist möglich, o-Chlorbenzaldehyd unter Bedingungen, bei denen Benzaldehyd absolut unverändert bleibt, in eine wasserlösliche Sulfosäure überzuführen. Dabei ist diese Trennungsmethode so scharf, daß sie zur Hilfe quantitative Analysen von Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd ausführen lassen.

Man verfährt dazu derart, daß 1 Teil technischer Monochlorbenzaldehyd, bestehend aus einem Gemenge von 61 % Ortho- und 39 % Paraverbindung, in 5 Teile rauchende Schwefelsäure mit 30 % Wasser eingetragen wird, so daß die Temperatur 25° nicht übersteigt. Nach dem Eingetragen ist, steigert man die Temperatur langsam auf 45° und hält sie 45 Minuten bzw. so lange auf dieser Grenze, bis der Benzaldehyd verschwunden ist. Längeres Erhitzen ist unschädlich, da Benzaldehyd auch nach Stunden noch völlig unverändert bleibt, die Temperatur nicht wesentlich höher gehalten werden, da schon eine reichliche Bildung von Chlorbenzoesäure, also Oxydation

des Gemisches wird sodann auf Eis gegossen, wobei sich der Benzaldehyd in fester krystallinischer Form ausscheidet. Man trennt ihn von der die o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure enthaltenden Mutterlauge ab. Durch Auswaschen und einmaliges Umkrystallisieren

<sup>1</sup> — <sup>2</sup> D. R.-P. 98229.



ist er rein zu erhalten. Behufs Gewinnung der Sulfosäure neutralisiert man die sauren Mutterlaugen mit Kalkmilch oder Kreide, filtriert vom Gips ab und verdampft die Filtrate bis zur Bildung einer Haut. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der abgepresst wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man den Rest des Calciumsalzes. Die freie Sulfosäure wird aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit Schwefelsäure gewonnen (siehe weiteres bei den Xylidinen und Kresolen).

### Trennungen von Gemischen von Säuren.

LANGE<sup>1</sup> hat gefunden, daß von der bei der Sulfonierung des Toluols entstehenden Ortho- und Paratoluolsulfosäure die Orthosulfosäure in Schwefelsäure von 66 % löslich ist, während die Parasäure nicht aufgenommen wird. Dieses benutzt er zur Trennung beider wie folgt: Der Sulfonierungsmasse, der man eventuell noch Schwefelsäure zugesetzt hat, setzt man successive Wasser oder Eis zu, bis die Paratoluolsulfosäure ausgeschieden ist. Man verfolgt den Vorgang mit dem Mikroskop, indem man mit dem Wasserzusatz so lange fortfährt, als noch Abscheidung der einheitlichen Krystalle der Parasäure erfolgt (siehe auch Seite 1098).

Doch muß diese Methode nicht allen Anforderungen entsprechen, zumal bei der Sulfonierung auch allerdings in recht geringer Menge m-Toluolsulfosäure<sup>2</sup> entsteht. Dagegen soll p-toluolsulfosaures Magnesium so gut wie vollständig auskrystallisieren, wenn man das Gemenge der Toluolsulfosäuren, wie es die Sulfonierung liefert, zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Calcium behandelt, und hierauf die Sulfosäuren durch Magnesia oder kohlensaures Magnesium in ihre Magnesiumsalze<sup>3</sup> überführt. Beim Einengen dieser Lösung kann man dann den Punkt treffen, bei welchem sich nur p-toluolsulfosaures Magnesium ausscheidet, während ein geringer Teil des p-toluolsulfosauren Magnesiums mit der gesamten Orthoverbindung in Lösung bleibt.

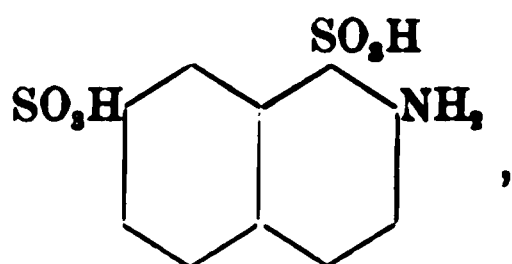
Ganz neuerdings aber wird die LANGESche Methode wieder in folgender Form empfohlen. Den hierbei gemachten Angaben zufolge erhält man durch Sulfonieren von Toluol mit rauchender oder gewöhnlicher Schwefelsäure bei niedriger Temperatur ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfosäure, das etwa 40 % Ortho- und 60 % Parasäure enthält. Man kann nun aus ihm die Orthosäure<sup>4</sup> so gewinnen, daß man das Gemisch durch Eis oder Wasserzusatz nur so weit verdünnt, daß die Schwefelsäure 45—55prozentig wird. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Orthosäure nahezu vollständig und frei von Parasäure ab. Man läßt dazu in 406 kg Schwefelsäure von 66° B unter gutem Rühren langsam 184 kg Toluol und 240 kg Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt fließen. Nach Lösung des Toluols fügt man 140 kg Eis zu, sodaß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Bald scheiden sich etwa 95 % der vorhandenen Parasäure ab, die abfiltriert werden. Zur Gewinnung des Restes giebt man zum Filtrat noch 5 kg Wasser und kühlt auf 20° ab, worauf man wiederum filtriert. Im Filtrat ist jetzt die Orthosäure neben vielleicht etwas Meta- und Disulfosäure vorhanden. Zur Gewinnung der Ortho-

<sup>1</sup> D. R.-P. 57391. — <sup>2</sup> D. R.-P. 35211. — <sup>3</sup> D. R.-P. 103943.

<sup>4</sup> D. R.-P. 137935.

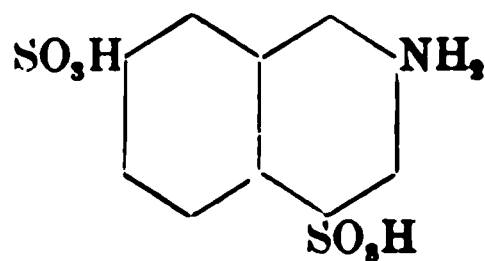
weitere 135—140 kg Wasser zu, und kühlt mindestens  $-5^{\circ}$  ab, worauf sich die reine Orthosäure vollständig in abscheidet.

KOTHE<sup>1</sup> fanden, daß 3 isomere Naphtylamindisulfosäuren an 1 Teil 2-Naphtylamin-7-sulfosäure in 4 Teile rauchende 25 % Anhydridgehalt unter Kühlung mit Eis allmählich Zimmertemperatur stehen läßt, bis völlige Wasserlöslichkeit in etwa 2 Tage erfordert. Dann gießt man in Eiswasser, Kalkmilch, saugt vom Calciumsulfat ab und fällt im Filtrat mit Pottasche aus, filtriert und verdampft auf kleines Volumen, stehen ein Kaliumsalz in Krystallkrusten auskrystallisiert. nach stehen saugt man das Salz ab und krystallisiert es aus.



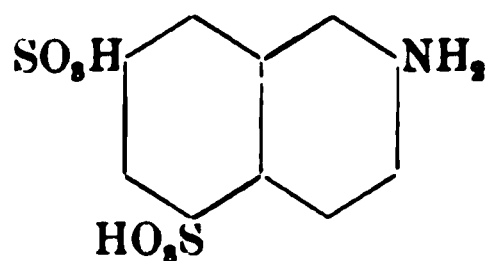
-disulfosäure wird so in Gestalt ihres normalen Kaliumerhalten. Das Salz zeigt eine ganz hervorragende Krystallform und ist infolgedessen für die Säure äußerst charakteristisch.

Kaliumsalz abgesaugte Mutterlauge enthält also noch zwei Teile. Trennung säuert man die Lösung heiß mit Salzsäure an, saugt ab und saure Kaliumsalze auskrystallisiert. Diese werden nach einer genügenden Menge heißen Wassers gelöst, worauf in geringem Überschuß hinzugefügt wird. Dadurch wird ein Gemisch von sauren Bariumsalzen aus, das wiederum nach abgesaugt wird. Durch Kochen mit Wasser und Zusatz von Natriumcarbonat wird alkalische Reaktion werden diese sauren Bariumsalze in Natriumsalze übergeführt und die vom Bariumcarbonat abfiltriert stark eingedampft, bis bei längerem stehen Krystallisation erfolgt so nur das Natriumsalz der 2-Naphtylamin-4,7-di-



2-tägigem stehen scharf abgesaugt und durch Umkrystallisieren in Wasser gereinigt wird.

3. Säure, die 2-Naphtylamin-5,7-disulfosäure,



befindet sich in der letzten Mutterlauge, da ihre neutralen Alkalisalze äußerst leicht löslich sind. Man isoliert sie durch Ansäuern der zum Kochen erhitzten Lösung als saures Natriumsalz, das man ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigt. Was die Mengenverhältnisse anlangt, in denen die drei beschriebenen Säuren bei der Sulfonierung der 2-Naphtylamin-7-sulfosäure entstehen, so bildet die letzte Säure das Hauptprodukt mit ca. 50%, die anderen beiden entstehen je zu ca. 25%.

EBERT und MERZ<sup>1</sup> hatten konstatiert, daß man, wenn man 1 Teil Naphthalin mit 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf 160° erhitzt, zwei Disulfosäuren in etwa gleicher Menge erhält. Zu ihrer Trennung wurden die beiden isomeren Säuren in ihre Kaliumsalze verwandelt, diese durch Phosphorpentachlorid in die Säurechloride übergeführt, und letztere durch Krystallisation aus heißem Benzol getrennt, indem das Chlorid der  $\beta$ -Säure darin weit weniger löslich als das der  $\alpha$ -Säure ist. Im Jahre 1888 ist dieses umständliche Verfahren durch eine Trennung mittels Aussalzens<sup>2</sup> von Salzen dieser Säuren ersetzt worden. Man hatte auch inzwischen gefunden, daß nicht nur 2 sondern sogar 3 Disulfosäuren<sup>3</sup> sich bei dieser Art der Sulfonierung bilden, und daß  $\beta$ -naphtalindisulfosaures Calcium in gesättigter Kochsalzlösung nahezu unlöslich, während darin  $\alpha$ -naphtalindisulfosaures Calcium in der Kälte wenig, dagegen in der Wärme ziemlich bedeutend löslich ist. Das dritte isomere ist auch bei gewöhnlicher Temperatur gut löslich, so daß es erst aus einer stark eingedampften Lösung durch Kochsalz allmählich gefällt wird. Man verwandelt daher zur Darstellung der drei Disulfosäuren das aus 200 kg Naphthalin und 1000 kg konzentrierte Schwefelsäure dargestellte Sulfosäuregemisch in Calciumsalze, und bringt die vom Gips abfiltrierte Lösung auf 3000 Liter. Darauf setzt man unter Rühren 900 kg Kochsalz zu, bringt zum Kochen, und filtriert heiß vom ungelöst bleibenden  $\beta$ -Salz ab. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende  $\alpha$ -Salz wird ebenfalls abfiltriert, und durch Abpressen von der Mutterlauge befreit. Namentlich das auf diese Weise erhaltene  $\alpha$ -Calciumsalz giebt, ins Natriumsalz übergeführt, ein sehr reines Produkt. Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen und Aussoggen des sich dabei in der Wärme ausscheidenden Kochsalzes beim Erkalten neben noch etwas  $\alpha$ -Salz das  $\gamma$ -Salz.

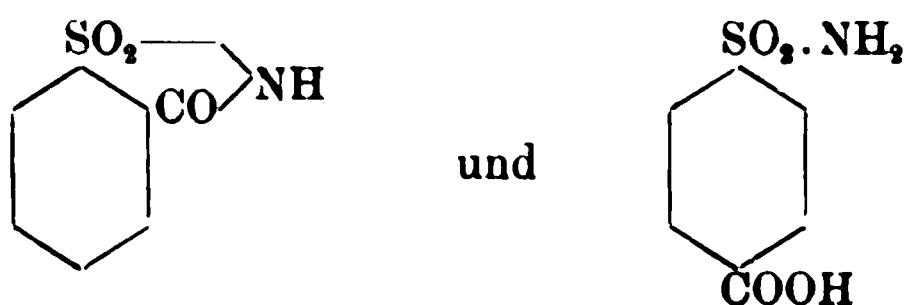
Bei der Sulfonierung von Phenyl- $\beta$ -naphtylamin erhält man zwei Monosulfosäuren, von denen die eine ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, das zur Trennung dient. Man löst dazu 100 Teile Phenyl- $\beta$ -naphtylamin<sup>4</sup> bei einer Temperatur bis 50° in 400 Teilen Schwefelsäuremonohydrat. Nach zweitägigem Stehen bei 15—20° wird die schwefelsaure Lösung in 1600 Teile Wasser eingetragen. Beim Aufkochen zerfallen sodann die anfangs als halbfeste Masse ausgeschiedenen Sulfosäuren zu einem körnigen Pulver, welches nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit 3000 Teilen Wasser und einem kleinen Überschuss an Ammoniakwasser aufgeköcht wird. Die heiße Flüssigkeit wird filtriert und der Filtrückstand nochmals mit heißem Wasser ausgezogen, bis alles Ammoniumsalz gelöst ist. Aus den vereinigten Filtraten

<sup>1</sup> B. 9. 592. — <sup>2</sup> D. R.-P. 48053. — <sup>3</sup> B. 14. 1286. — <sup>4</sup> D. R.-P. 33649.

beim Erkalten das Ammoniumsalz der einen Monosulfosäure. Kleine Mengen der gleichen Verbindung werden beim Einengen etwa 400 Teilen erhalten. In der Mutterlauge verbleibt das leichtlösliche Ammoniumsalz. Durch Hinzufügen von Wasser oder gesättigter Kochsalzlösung gewinnt man sie in Form des Ammoniumsalzes als krystallinischen Niederschlag, den man durch Waschen vollends reinigt. Sulfoniert man bei 15—20°, so erhält man von der ersten und 60% von der zweiten Säure. Mit der Temperatur nimmt die Menge der letzteren zu.

Die Salze können zur Trennung solcher isomerer Säuren dienlich sein. B. das  $\beta$ -naphthylamin- $\beta$ -monosulfosaure Kupfer musivgoldfarbig bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heißem wenig löslich ist, das Kupfersalz der  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -monosulfosäure selbst leicht in Lösung gehalten. Man kann daher in der Weise verfahren: 20 kg des Natriumsalzes eines Gemisches der beiden Säuren<sup>1</sup> in heissem Wasser auflöst und diese Auflösung mit einer Lösung von Kupfersulfat in 30 Litern Wasser versetzt. Nachdem die Mischung gut umgerührt ist, filtriert man das ausgeschiedene Kupfersalz der  $\beta$ -Naphthylamin-säure ab. Aus der Lösung kann dann die  $\beta$ -Naphthylamin-säure durch Zusatz von Salzsäure direkt abgeschieden werden, das Kupfersalz der  $\delta$ -Säure vorher mit Soda ins Natriumsalz überführt.

Bei der Sulfamidation von o- und p-Toluolsulfamid erhält man ein Gemisch aus o-Sulfaminbenzoesäure (Benzoessäuresulfamid, Saccharin) und p-Sulfamin-



Bei der Sulfamidation von o- und p-Toluolsulfamid erhält man ein Gemisch aus o-Sulfaminbenzoesäure (Benzoessäuresulfamid, Saccharin) und p-Sulfaminbenzoesäure. Die o-Verbindung ist schwerer löslich als die p-Verbindung. Man kann das Kupfersalz der p-Säure etwas schwerer löslich machen, indem man es mit Wasser wäscht. Der geringe Löslichkeitsunterschied beider Salze, daß beim Einengen die o-Verbindung krystallisiert, während die p-Verbindung in Lösung bleibt, ermöglicht die Trennung. Man versetzt eine neutrale Lösung von o-Anhydrosulfaminbenzoesäure mit einer Lösung von Kupfervitriol. Das Kupfersalz der p-Säure ist etwas schwerer löslich als das der o-Säure, aus einem Gemisch von beiden die o-Verbindung krystallisiert oder durch Waschen mit Wasser zu isolieren. Bei der Sulfamidation der beiden Säuren mit Kupfervitriollösung wird das Kupfersalz der p-Säure niedergeschlagen, während das der o-Säure in Lösung bleibt. Wenn man daher zu einer neutralen Lösung von o-Anhydrosulfaminbenzoesäure und p-Sulfaminbenzoesäure nur die Kupfervitriollösung setzt, welche der vorhandenen p-Säure entspricht, so fällt nur das Kupfersalz der letzteren aus, während reine o-Anhydrosulfaminbenzoesäure in Lösung bleibt und daraus durch Zusatz von Mineral-

eite der Chlorhydrate von Basen hat ULLMANN<sup>1</sup> zuerst  
 er konstatierte, daß die Chlorhydrate des Anilins, der  
 dine nicht nur einen ganz scharfen Schmelz-, sondern auch  
 unkte besitzen. Ferner ist der Unterschied der Siedepunkte  
 e der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend größer  
 Basen selbst. o- und p-Toluidin sieden fast bei derselben  
 und 200°, während die Siedepunkte der Chlorhydrate bei  
 ° liegen. Bei den Xylidinen liegt das Verhältnis analog,  
 die Differenz zwischen dem Siedepunkte des m- und p-Xyli-  
 sie bei den salzsauren Salzen 12° ist.

ng der salzsauren Salze werden die Basen in Tetrachlor-  
 und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wird das  
 fällt, welche Methode bei geringen Mengen am schnellsten

ation ase	Siedepunkt der freien Base bei 728 mm Druck	Schmelzpunkt der Chlorhydrate	Siedepunkt der Chlor- hydrate bei 760 mm Druck
NH <sub>2</sub>	182°	198°	245°
CH <sub>3</sub> (1) NH <sub>2</sub> (2)	199,4°	214,5—215°	242,2°
CH <sub>3</sub> (1) NH <sub>2</sub> (3)	202,5°	228°	249,8°
CH <sub>3</sub> (1) NH <sub>2</sub> (4)	200°	243°	257,5°
CH <sub>3</sub> (1) CH <sub>3</sub> (2) NH <sub>2</sub> (3)	223,5°	254°	258°
CH <sub>3</sub> (1) CH <sub>3</sub> (3) NH <sub>2</sub> (4)	215,8—216°	235°	255,1°
CH <sub>3</sub> (1) NH <sub>2</sub> (2) CH <sub>3</sub> (4)	217,1°	228°	247,4°
CH <sub>3</sub> (1) CH <sub>3</sub> (2) NH <sub>2</sub> (4)	224°	256°	266°

unkte der salzsauren Salze können auch mit Vorteil zur  
 sowie zur Beurteilung der Reinheit der betreffenden Basen  
 vor allem da, wo die Siedepunktsdifferenzen der freien Basen  
 es sich darum handelt, geringe Mengen der einen oder der  
 fach und rasch zu ermitteln. Mit Hilfe der salzsauren Salze  
 schon ein Gehalt an Isomeren von 2 % nachweisen. Während

an nach obigen Angaben, so bildet sich o-Nitranilin nur zu . Die Gewinnung desselben ist daher nur bei Verarbeitung taten lohnend. m- und p-Nitranilin entstehen in annähernd  
BRUNS erhielt von den reinen Verbindungen in ziemlich Ausbeute je 45—50% des angewandten Anilins. Wie er sich die Trennung aromatischer Nitrobasen auf Grund ihrer ver- zität durch fraktionierte Neutralisation ihrer sauren Lösung deren Fällen ausführbar, so bei Nitrotoluidinen und -xylidinen, odimethylanilin u. a. m.

gefunden, daß man, wenn man Anilin, Paratoluidin oder Phosphorsäure oder Arsensäure neutralisiert, Phosphate bzw. alogier Zusammensetzung und fast denselben Löslichkeits- ält. Bedeutende Unterschiede zeigen jedoch die drei Basen, cht, ihre Phosphate bzw. Arseniate durch Umsetzung der en mit phosphorsauren bzw. arsensauren Alkalien herzustellen. et sich hierzu das gewöhnliche phosphorsaure Natrium  $\text{L}_2\text{O}$ .

ige Lösung von salzsaurem Anilin mit einer Lösung von Natrium giebt dann sekundäres Anilinphosphat nach der



ung erleidet das salzsaure Paratoluidin. Diese beiden Phos- lich. Ganz anders aber verhält sich unter diesen Bedingungen n, denn salzsaures Orthotoluidin und Natriumphosphat geben ures phosphorsaures Natrium und freies Orthotoluidin nach ung



% des Orthotoluidins werden hierbei frei.

Teil des salzsauren Orthotoluidins wirkt auf das entstandene hosphat unter Bildung von Chlornatrium und saurem phosphor- luidin nach folgender Gleichung



phorsaure Orthotoluidin ist aber auch in kaltem Wasser außer- t löslich.

fährt man zur Trennung der drei Basen folgender Art. Man s zu trennende Basengemisch mit Salzsäure und läßt eine osphorsaurem Natrium einlaufen. Da sämtliches phosphorsaure r gewonnen wird, so kann man einen beliebigen Überschufs s Gemisch der salzsauren Basen erstarrt zu einem öldurch- allbrei. Bringt man den Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung, h auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Orthotoluidin als Öl- alche abgehoben wird. Das Wasser enthält jetzt das gesamte Anilin und Paratoluidin sowie etwas saure; phosphorsaures und beim Erkalten krystallisieren aus ihm das phosphorsaure

man jedoch am besten den Umstand, daß das schwefelsaure Luol in Wasser nahezu unlöslich ist. Man erhitzt deshalb das Produkt bis zum Schmelzen und giebt 25 kg Schwefelsäure 100 Litern Wasser zu. Darauf mischt man unter Rühren mit dem Wasser. Das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol scheidet brachtvoll scharlachroter Niederschlag ab, welcher abfiltriert, und gepreßt wird. In der Lösung befindet sich das schwefel-, welches wie die nach 2. erhaltene Lösung von salzsaurem ch Zersetzen mit Natronlauge oder unter Kalkmilchzusatz i im Dampfstrom auf Paratoluidin verarbeitet wird.

hier nun Versuche und Methoden zur Trennung der Xylidine

Auch sie kann man z. B. durch Sulfonieren trennen, wie

rer Zeit gefunden hat.

i des Handels besteht nach ihm im wesentlichen aus etwa

idometaxylo!  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 (1) \\ CH_3 (3) \\ NH_2 (4) \end{cases}$  und einem Viertel Amidoparaxylo!

Es enthält jedoch, wie man jetzt weiß, 5 isomere Xylidine. Das

n von Salzen derselben bewirkt nach WITT selbst bei syste-  
führung keine Trennung, sondern nur eine Anreicherung. Die  
des Metaxylidins ist aber in Wasser und verdünnten Säuren  
hr Natriumsalz dagegen ungemein löslich. Die Sulfosäure des  
hinwiederum im Wasser sehr löslich, ihr Natriumsalz bildet  
ide schwer lösliche Blättchen. Daraus kann man folgendes  
ren herleiten:

ufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsäure  
ydridgehalt bei 80—100° in Monosulfosäure übergeführt. So-  
hehen ist, gießt man die Masse in Wasser. Dabei scheidet  
ure des Metaxylidins schwer löslich ab. Sie wird abfiltriert

Die Waschwässer werden mit der Mutterlauge vereinigt  
äuren durch Kalkmilch ins Calciumsalz und weiter durch  
msalz übergeführt. Beim Eindampfen der Lösung krystalli-  
araxyloidinmonosulfosaures Natrium aus, welches nach dem  
ofort rein ist. Zur Rückführung der Sulfosäuren in die Basen  
damals für die Metaxylidinsulfosäure Erhitzen mit Säuren auf  
atur, während für die Paraxyloidinsulfosäure die trockene  
er Salze zu befriedigenden Resultaten führt.

hat dann gefunden, daß Metaxyloidin  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 (1) \\ CH_3 (3) \\ NH_2 (4) \end{cases}$  mit Essig-

i krystallisiertes Salz giebt, während die beiden Isomeren mit  
ine krystallisierbaren Salze liefern. Darauf gründet er folgende  
ode der nach ihm im Rohxylidin vorhandenen 3 Isomeren. Giebt  
lidin eine bestimmte Menge Essigsäure in konzentrierter oder



Die Gewinnung von p-Xylidin nach diesem Verfahren nimmt man am besten mit möglichst freies Xylidin, da die Gegenwart von viel m-Xylidin in die Krystallisation des Benzylden-p-xylidins sehr verweckmäfsig wird man dabei z. B. von einem rohen p-Xylidin, die Abtrennung der Hauptmenge des m-Xylidins aus Handels-xylidin nach dem vorangehend besprochenen Verfahren von LIMPACH erhält, vermengt z. B. 121 kg rohes p-Xylidin mit 106 kg Benzol durch. Die Masse erwärmt sich unter Wasserabscheidung, doch äußere Wärmezufuhr kann man die Reaktion beschleunigen. Das Wasser trennt man entweder durch Absitzenlassen in geeigneten hohen Gefäfsen, wobei es sich oben ansammelt, abläßt es durch längeres Erwärmen. Das rückständige Öl nach dem Erkalten und erstarrt schließlic zu einem öldurchtränkten Krystall. Die Krystallisation ist meist nach 24 Stunden beendet. Durch Zentrifugieren entfernt man das anhaftende Öl, und durch Waschen mit Benzol das Produkt leicht weiter gereinigt, eventuell kann es aus Benzol umkrystallisiert werden. Die Wiederzersetzung geschieht durch Verdünnen mit Wasser oder Salzsäure und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasser. Der Destillationsrückstand bläst man später nach Zusatz von Wasser ab. Es ist ganz rein, siedet bei 150° und erstarrt beim Abkühlen zu einer bei 15° schmelzenden Masse. Es ist also jetzt die Trennung der Xylidine durch Destillation möglich (siehe Seite 1135).

### Trennung isomerer u. s. w. Nitrokörper.

Die Trennung des Ortho- vom Paranitrophenol führten wir bereits Seite 1128 an. Die Trennung von Nitraniline Seite 1136 an.

Die Trennung des Gemisches von Ortho- und Paranitrotoluol, wie man es aus Toluol erhält, die über die aus ihnen durch Reduktion erfolgt, ist recht umständlich. Auch die Trennung mit arseniger Säure ist nicht so einfach, weil schließlich ein schwer zu trennendes Gemisch von Azoxyverbindungen erhalten wird. Diese letztere Scheidung ist nach HERZ<sup>1</sup> her. Nach ihm besitzen nämlich Orthonitrokörper die Eigenschaft, von arsenigsauren Alkalien nicht angegriffen zu werden, während die Paraproducte dissoziieren. (S. 952.) Wird gewöhnliches käufliches o-Nitrotoluol mit Wasser erhitzt, so färbt es sich dunkelgelb. Das Öl, welches man erhält, besteht hauptsächlich p-Toluidin neben geringen Mengen Azoxy-Toluol. Diese Verunreinigung enthält, wird mit Salzsäure mehrmals durchgeschüttelt und mit Wasserdämpfen übergetrieben und das farblose Öl abgefangen. Es ist die reine Orthoverbindung. Dagegen hat man beobachtet, daß die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden eine reduzierende Wirkung auf das p- als auf das o-Nitrotoluol haben, so daß sich hierauf eine Trennung<sup>2</sup> gründen läßt, bei der man das p-Toluidin als Paraproduct gewonnen wird.

Die Sulfide und Hydrosulfide von Natrium, Kalium u. s. w., sollen sich Leblancsodarückstände eignen. Die Ausführung

man man ihr zuvor durch Abkühlen den größeren Teil des Rohprodukts, der in der Kälte krystallisiert, entzogen hat. Sobald m-Nitrobenzylalkohol überdestilliert ist, was man am Stande des Thermometers erkennt, empfiehlt es sich, die Destillation zu unterbrechen und den m-Nitrobenzylalkohol im Vakuum ohne jede Fraktionierung abzuheben.

Bei der Reduktion von Benzol entsteht m-Dinitrobenzol in bei weitem größter Menge. ZINCKE haben aus den Rückständen der Darstellung von m-Dinitrobenzol zwei damals noch unbekannten Isomeren durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig in kleinen Quantitäten isoliert und ihre Konstitution festgestellt.<sup>1</sup> Der von ihnen eingeführte Name m-Dinitrobenzol leidet jedoch an dem Übelstand, daß er mehrfaches Umkrystallisieren bei großen Mengen Flüssigkeit erfordert und nur sehr geringe Ausbeuten liefert. Die genannten Rückstände schmelzen bei 50—70°. Sie bestehen größtenteils aus m-Dinitrobenzol, und enthalten nach LOBRY DE TONEN 15—20% o- und nur sehr wenig p-Dinitrobenzol. Es ist ihm, das o-Dinitrobenzol, wenigstens größtenteils, dadurch bekannt, daß man sich als Lösungsmittel der Salpetersäure des Handels gewöhnlich mindestens 1,4 bedient, während wir im Anschluß hieran ein besseres Verfahren finden, das die Darstellung reinen m-Dinitrobenzols ermöglicht. Wie in allen Lösungsmitteln löst sich das leichter schmelzende m-Dinitrobenzol (89°) weit mehr in dieser Säure auf als das höher schmelzende o-Dinitrobenzol (115°), der Regel von CARNELLEY gemäß. Er verfährt deswegen: Man erhitzt in einem Ballon auf dem Wasserbade eine kleine Quantität (0,5—1 kg) der Rückstände mit dem zweifachen Gewicht Salpetersäure, bis die schmelzende Masse sich gelöst hat. Dann läßt man die Mischung während ungefähr einer halben Stunde auf direkter Flamme stehen, bis die Entwicklung roter Dämpfe fast aufgehört und die Lösung entfärbt hat. Durch diese Behandlungsweise werden harzige Bestandteile zerstört und erhält man sogleich ein fast reines Produkt. Das Rohprodukt wird jetzt in einem oder mehreren großen Ballons in das 2- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure unter Umrühren gelöst. Es ist notwendig, eine so große Menge Säure zu nehmen, um die Ausscheidung der gelösten Körper in flüssigem Zustande zu vermeiden, indem die Temperatur langsam sinkt, in der langsam sich allmählich undurchsichtige Teile bilden, welche sich bald in reines o-Dinitrobenzol verwandeln. Wenn ihre Menge, an den Wänden des Ballons haftet, ziemlich reichlich geworden, entfernt man die Bildung von undeutlich krystallinischen Partien, die aus unkrystallisiertem o-Dinitrobenzol bestehen, anfängt, filtriert man über Glaswolle in einem Trichter ab und wäscht einige Male mit geringen Mengen Salpetersäure aus. Bei gut gelungener Operation erhält man fast reines m-Dinitrobenzol, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt (115°) zeigt. Er hat so in einer einzigen Operation aus den Rückständen mehr als 800 g o-Dinitrobenzol erhalten, also 15—20%. Bei weiterer Lösung scheidet sich beim weiteren Erkalten nach und

nach fast alles Gelöste ab, das jedenfalls größtenteils aus gleichzeitig teilweise gereinigtem m-Dinitrobenzol besteht (Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ ). Filtriert man auch dieses ab, so kann die Säure noch einmal zu einer neuen Operation verwendet werden.

Weiter war bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit des o-Dinitrobenzols Basen gegenüber recht verschieden von der der Metaverbindung ist, und sie hat in folgender merkwürdigen Weise zur Trennung der Isomeren und speziell zur Reingewinnung von m-Dinitrobenzol geführt.

Nach LAUBENHEIMER<sup>1</sup> und LOBRY DE BRUYN<sup>2</sup> reagiert o-Dinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak bei  $100^{\circ}$  innerhalb 8 Stunden glatt unter Bildung von o-Nitranilin, dessen weit bequemere Darstellung aus Oxamid wir bereits von den Nitriermethoden, (Seite 773) her kennen. Weiter haben nun MARQUART und SCHULZ<sup>3</sup> gefunden, daß man durch Einwirkung primärer und sekundärer Amine wie Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Benzyl-amin und Anilin, dessen Homologen und Analogen auf o-Dinitrobenzol, allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei  $100^{\circ}$  innerhalb weniger Minuten, eine glatte Umsetzung zu den bis dahin nur auf anderen Wegen zugänglichen alkylierten o-Nitranilinen erreichen kann, so daß man zu diesem Zwecke nicht von reinem o-Dinitrobenzol auszugehen braucht, sondern ebenso gut die bei der Reindarstellung von m-Dinitrobenzol aus dem Nitrierprodukt des Benzols mit Salpeterschwefelsäure entfallenden Rückstände, welche o-Dinitrobenzol enthalten, verwenden kann, wobei nun neben alkylierten Nitranilinen gleichzeitig weiteres ganz reines m-Dinitrobenzol gewonnen wird.

Man verfährt dazu so, daß man 100 kg solcher Rückstände nach Feststellung ihres Gehaltes an o-Dinitrobenzol mit etwas mehr als der nach der Gleichung:



erforderlichen Menge wässriger Methylaminlösung und 200 Liter Alkohol in einem mit Rührwerk versehenen emaillierten Druckkessel unter Umrühren rasch auf  $100^{\circ}$  erhitzt, diese Temperatur 5 Minuten erhält, und sodann abkühlt. Die erkaltete Masse verrührt man mit der nötigen Menge Natronlauge und treibt Alkohol und Methylamin mittels indirekten Dampfes ab. Der halbflüssige Destillationsrückstand wird durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser vom Natriumnitrit befreit, und mit 20 prozentiger Salzsäure unter gutem Durcharbeiten zum Kochen erhitzt, wobei die Nitrobase in Lösung geht und nach dem Erkalten von dem m-Dinitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{NO}_2(1) \\ \text{NO}_2(3) \end{smallmatrix}$  durch Filtration getrennt wird. Zur quantitativen Gewinnung der Nitrobase ist es nötig, das m-Dinitrobenzol wiederholt mit Salzsäure zu digerieren. Zur Gewinnung der freien Nitrobase wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, worauf dieselbe als rotgelbes bald erstarrendes Öl erhalten wird. Das vom Orthoprodukt befreite m-Dinitrobenzol ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

Man kann auch so verfahren, daß man 168 kg Rückstände, welche ca.  $40\%$  o-Dinitrobenzol enthalten, mit 300 kg Anilin eine Stunde lang kocht, nach dem Erkalten mit der nötigen Menge Natronlauge versetzt, und das

<sup>1</sup> B. 11. 1155. — <sup>2</sup> B. 26. 267. — <sup>3</sup> D. R.-P. 72253.

in mit Wasserdampf abbläst. Der krystallinisch erstarrte kann zwecks Entfernung des entstandenen Amidoazobenzols dünnter Salzsäure ausgekocht und das ungelöst bleibende in m-Dinitrobenzol und o-Nitrodiphenylamin getrennt.

1 lassen sich Gemische der drei isomeren Nitrobenzaldehyde die Orthoverbindung verarbeiten. 15,1 Teile des Gemisches 50—60 Raumteilen einer Natriumbisulfitlösung vom spez. Vermeidung von Überhitzung in die Bisulfitverbindung Zusatz von 60—70 Teilen Wasser bei etwa 45° gelöst isieren gestellt. Nach 48 Stunden wird die Mutterlauge n getrennt. Sie enthält fast nur die o-Verbindung, während st wenig o-Verbindung auskrystallisiert sind, worauf man gen der Mutterlauge rein erhält.

der Verwendung der Bisulfitverbindungen von Aldehyden g aus Gemischen sei nochmals auf Seite 461 hingewiesen.

## g von Phenolen und nahestehenden Alkoholen.

stellung von Guajakol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ O.CH_3 \end{smallmatrix}$  mittels seiner Barium- wir Seite 462, die auch sonstiger Phenoläther mittels Kalium- 70. In ganz anderer Weise will Byck<sup>2</sup> Phenole reinigen, ie Art und Weise, wie das krystallisierte Salicylidchloroform 1 Gehalt an Chloroform zur Reindarstellung des letzteren den hat (siehe Seite 116) hierfür zu verwerten gesucht wird. enole haben ihm zufolge die Eigenschaft, mit Chlorcalcium

Da nun diese Eigenschaft wiederum anderen Phenolen, enten Substanzen wie Kohlenwasserstoffen fehlt, ist sie zur ennung von Phenolen verwendbar.

ung derartiger Verbindungen können beispielsweise einerseits orlithium, Chlorstrontium, Natriumformiat, Natrium-, Kalium-, andererseits Carvacrol, o-Chlorphenol, Guajacol, Kreosol, lien. Aber nicht jedes dieser Salze reagiert mit jedem entstehenden krystallphenolhaltigen Verbindungen sind farb- ständige Pulver, und bilden sich nur bei Abwesenheit von ihrer Darstellung dienenden Substanzen müssen daher sorg- fernung des Krystallwassers getrocknet werden. Das Aus- alb auch nicht mit Äther geschehen, weil dessen Wassergehalt

Es ist somit selbstverständlich, daß man diese Salzver- durch Schütteln der Phenole mit einer wässerigen Salzlösung Bei den hier in Betracht kommenden Verbindungen addiert s Salz zu einem zwei- oder einwertigen Phenol, und die der Phenole aus den Salzverbindungen gestaltet sich sehr ergießt letztere mit Wasser, und treibt das Phenol, das sich e schnell und quantitativ ausscheidet, mit Dampf über, oder

p- und m-Kresol herstellen. Handelt es sich aber um nitro-m-kresol, so wird man die Mutterlauge, die jetzt fast enthält, direkt nitrieren. Man kann auch so verfahren, das Gemisches von m- und p-Kresol mit 30 kg Oleum von nischt, womit Lösung und Temperaturerhöhung auf 160° sonierung sich augenblicklich vollzieht. Nunmehr kühlt man er ständiger Kühlung, so daß die Temperatur nicht über r Wasser zu, worauf das Gemisch bereits nach 24 Stunden enfalls in der angegebenen Weise verarbeitet werden kann. ASCHIG<sup>1</sup> weiter angegeben, daß die Trennung der m- und auch dadurch gelingt, daß man ihre Mischung mit rdampf behandelt. Die m-Kresolsulfosäure wird nämlich emperatur von 120—130° gespalten, während der Zerfall bei ca. 140—160° eintritt. Zur Einhaltung der Temperatur an am besten so, daß man dem sulfonierten rohen Gemisch imischt, daß sein Siedepunkt bei 125—130° liegt. Beim pfes geht jetzt m-Kresol über, während p-Kresolsulfosäure uf man hernach zu deren Spaltung stärker überhitzten Dampf

g der drei Kresole bediente sich etwa 8 Jahre früher RIEHM<sup>2</sup>, und wollte damit ihre Gewinnung aus den Kreosoten, Steinkohlen- und Holzteers erreichen. Er bringt dazu die lurch Destillation gereinigten Phenolkörper mit so viel Baryt-er zusammen, als zur Neutralisation der Phenole nötig ist, nisch nicht mehr nach Phenolkörpern riecht. Hierbei gehen ze in Lösung, während sich alle fremden Beimengungen des absetzen. Den Bariumsalzen anhaftende Öle können auch, g ist, durch Auskochen entfernt werden. isalz des Phenols löst sich nun in 40 % seines Gewichtes 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung Parakresols 325 % Wasser von 100° C. Das in siedendem cht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schließ-rige Masse, die nicht krystallisiert. Die rohe Lösung wird apft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisieren des Phenols, sowie des Ortho- und Parakresols aus, während es Metakresols in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abge- Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Da nun die Barium-ls, des Ortho- und des Parakresols verschiedene Löslichkeit zen, können sie durch fraktionierte Lösung der Krystallmasse worauf man die einzelnen Phenolkörper aus ihren Barium- alzsäure abscheidet. Zu diesem Zwecke verfährt man wie zu der zuvor gepulverten Krystallmasse behufs Gewinnung halb so viel Wasser, als man dem Gewichte nach Phenol-enge erwartet. Der Brei wird erhitzt und siedend filtriert. ält der Hauptmenge nach Phenolbarium. Der verbleibende nun mit dem 1½fachen Gewicht siedenden Wassers, auf das

## ifen von Estern und Cyaniden.

Man verseift Ester mit:

*Lösungen neutraler und schwach saurer Salze.*

*Säuren:*

*iak,  
(Silberoxyd),  
ydroxyd,  
ydroxyd,  
Natronlauge,  
ithylat.*

- a) Bromwasserstoffsäure,*
- b) Jodwasserstoffsäure,*
- c) Salzsäure,*
- d) Schwefelsäure,*
- e) Essigsäure,*
- f) Salpetersäure,*
- g) Schweflige Säure.*

*d.*

Man verseift Cyanide mit:

*Säuren:*

*ige.*

- a) Bromwasserstoffsäure,*
- b) Jodwasserstoffsäure,*
- c) Salzsäure,*
- d) Schwefelsäure.*

### A. Ester.

von Estern verstehen wir ihre Zerlegung in die Säure und hen wir sie uns entstanden denken. Die meisten Verseifungs-uren als solche oder als Alkalisalze, aus welch letzteren eralsäuren in Freiheit setzt. Das Natriumäthylat führt in die Form einfacherer Ester, als es das Ausgangsmaterial let es daher hauptsächlich in den Fällen an, wo die Ge-ls aus dem betreffenden Ester die Hauptsache ist. Weiter mittel, wie die Halogenwasserstoffsäuren oder Aluminium-kohol nicht als solchen, sondern als Halogenderivat ab-ht sie daher nur, wenn die Gewinnung der Säure aus es Verfahrens ist.

Ester primärer Alkohole lassen sich mit Wasser allein igen spalten, während die Ester sekundärer und tertiärer ger feste Verbindungen sind. Im allgemeinen wird man 1 für ihre Zerlegung anwenden müssen. Bis jetzt nimmt alsäuren, aber Essigsäure kann z. B. auch sehr geeignet wird man bei Nitrokörpern wegen der Empfindlichkeit . Alkali verzichten.

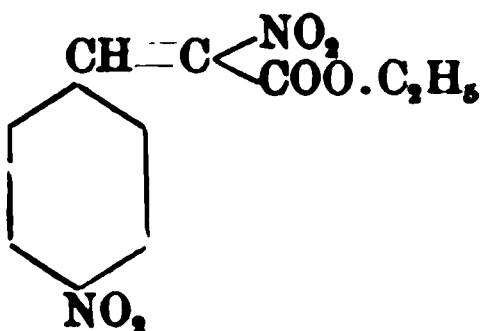
ls allgemeines Beispiel hierfür angeführt. BEILSTEIN und Ester der isomeren Nitrozimtsäuren zu ihrer Trennung (Seite 1127), zerlegten diese, um zu den freien Säuren



zu kommen, mit alkoholischem Kali.<sup>1</sup> Da nach MÜLLER<sup>2</sup> hierbei aber immer stark gefärbte Nebenprodukte auftreten, welche die abgeschiedenen Säuren hernach verunreinigen, verseifte er sie mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat, was zu schwach gelben Produkten führte. DREWES<sup>3</sup> giebt dann an, daß er, weil also Alkalien die Nitrogruppe angreifen, die Verseifung mit einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser vorgenommen habe, worauf sie sich glatt und in kurzer Zeit vollzog. Doch arbeitet man man FISCHER und KUZEL<sup>4</sup> besser so, daß man 150 g des zerriebenen Esters in 375 ccm Wasser sehr gut verteilt, 750 g konzentrierte Schwefelsäure zugeibt, und energisch umschüttelt. In wenigen Minuten geht alles in Lösung, worauf man unter weiterem Schütteln noch 750 g konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, und bald die Nitrozimtsäure rein weiß auszufallen beginnt.

Jetzt kommt für Spaltungen nitrierter Ester auch noch das Aluminiumchlorid in Betracht.

Die Aufgabe, von zwei veresterten Karboxylgruppen einer zweibasischen Säure nur die eine zu verseifen, werden wir auf sehr verschiedene Art gelöst sehen. Wenn, wie FRIEDLÄNDER und MÄHLY<sup>5</sup> fanden, eine Verseifung des Dinitrozimtsäureesters von der Konstitution



durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren nicht gelingt, weil erstere ihn unter Braunfärbung zersetzen, letztere ihn glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin spalten, so gelingt dieses vielleicht nach einer neueren Methode. Sonst sind wohl kaum unspaltbare Ester bekannt.

Mit Gesetzmäßigkeiten bei Spaltung von Estern hat sich V. MEYER beschäftigt.

Auf Seite 540 finden wir das Nähere über sein Gesetz, demzufolge, wenn die beiden Orthostellungen in einer substituierten Benzoesäure neben dem Substituenten durch Radikale wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{Br}$  u. s. w. besetzt sind, die Säure durch Alkohol und eine Mineralsäure nicht esterifizierbar ist. Im Anschluß daran hat er<sup>6</sup> später auch die Verseifbarkeit solcher isomerer Ester geprüft.

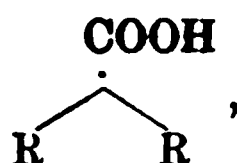
Wird somit die Esterbildung dadurch erschwert, daß die Raumerfüllung zweier benachbarter Radikale den Zutritt der Alkyle verhindert, so kann man annehmen, daß diese, wenn sie einmal gewaltsam eingeführt worden sind, wiederum durch die Nähe jener benachbarten Radikale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Zufolge dieser Erwägung sollen Ester der Säuren

<sup>1</sup> Ann. 163. 129. — <sup>2</sup> Ann. 212. 128. — <sup>3</sup> Ann. 212. 150.

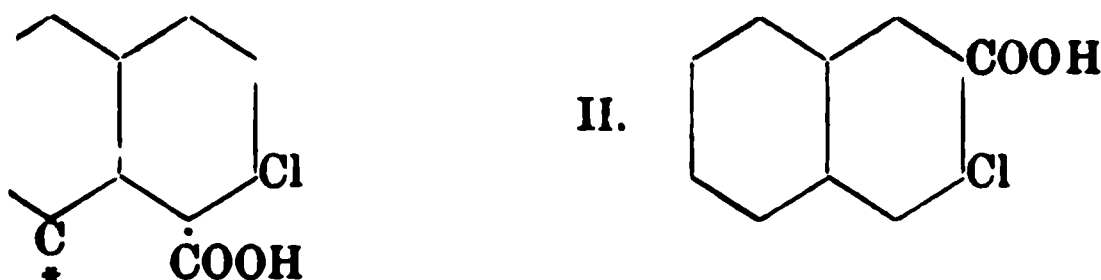
<sup>4</sup> Ann. 221. 265. — <sup>5</sup> B. 16. 850.

<sup>6</sup> B. 28. 1262.





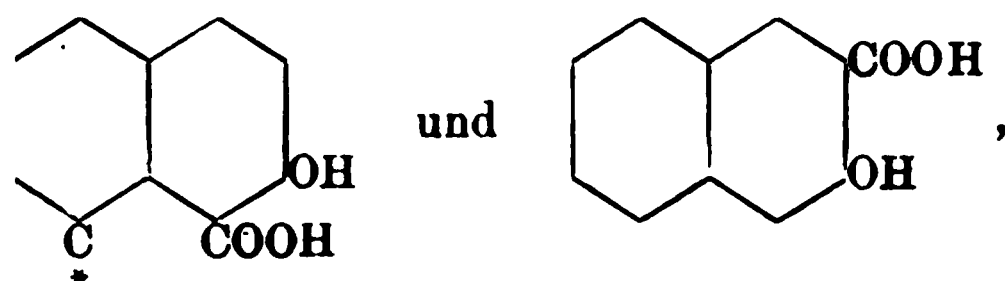
rig erzeugen lassen — wenn einmal gebildet — auch viel bar sein als ihre leicht darstellbaren Isomeren. Diese sich ergebende Schlußfolgerung hat die experimentelle Prüfung ägt. Hierzu dienten die beiden Chlornaphtoesäuren, welche den bei der Esterifizierung verhalten:



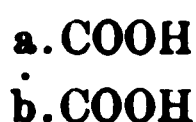
hält sich gleich einer o-o-disubstituierten Benzoesäure, indem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom wie ein in o-Stellung benannt wirkt: sie gab mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte die Säure II dagegen, bei welcher nur einer der Orthoplätze oxyl besetzt ist, gab in der Kälte leicht und glatt mehr als

n wurden in ihre Äthylester übergeführt, und zwar Säure I als Salzes, Säure II mit Hilfe von Alkohol und Salzsäure, und Reaktionsgeschwindigkeit in der Art bestimmt, daß 0,7 g jedes in 9,1 ccm Alkohol, gelöst mit einer Lösung von 1,71 g in ccm Alkohol vermischt, und beide Verseifungsgemische im Bade von 12° zwei Stunden stehen gelassen. Nach der allfälligen Verdünnung mit Wasser wurde der unangegriffene Ester mit Äther extrahiert und die durch die Verseifung gebildete Säure aus der Ätherlösung des Kaliumsalzes ebenfalls mit Äther extrahiert. Ester I ergab auf diesem Wege keine wägbare Menge Säure, Ester II 0,5 g Säure. Es ergibt sich, daß der sich schwerer bildende Ester auch bei weitem langsamer als der isomere.

Die gleichen Ergebnisse führte die Untersuchung der beiden Oxy-Formeln



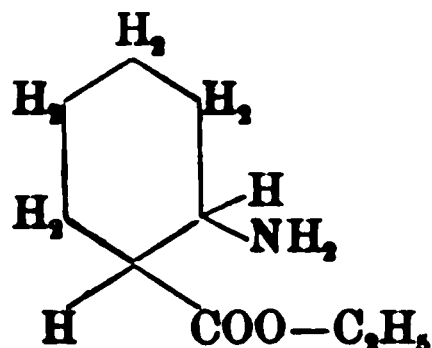
die erste bei 0° keinen, die zweite dagegen ca. 90% Ester giebt. V. MEYER auf die Untersuchungen von BRÜHL (siehe oben), welcher bei symmetrischen Dikarbonsäuren, wie Kampfersäure, untersucht hat: eine unsymmetrische Dikarbonsäure, welche durch



entsteht, möge durch Alkohol und Salzsäure in ihren sauren Ester übergeführt werden, und der so entstehende saure Ester möge die Formel

hydroekgoninmethylesters mit Wasser unter Abspaltung der Säure.

nach EINHORN und MEYENBERG<sup>1</sup> auch der Hexahydroester



mit der 10fachen Menge Wasser unter Rückfluß auf dem Dampfbad von 12 Stunden völlig verseift. In gleicher Art wird auch der Hexahydrodimethylparaamidobenzoessäureester

die Haloidverbindungen der aliphatischen Reihe als Haloidalkohole auf, so finden wir auch hier die leichte Spaltung in Alkohol und Haloidsäure. So erhitzte NIEDERIST<sup>3</sup> Jodallyl mit 400 ccm Wasser 8 Stunden im geschlossenen Raum und erhielt in fast theoretischer Ausbeute die entsprechende Allylalkohol und Jodwasserstoffsäure. Beim Jodallyl führt schon ein Rückflußkühler zum quantitativen Zerfall.



haben BUCHMANN<sup>4</sup> sowie THOMSEN,<sup>5</sup> daß auch Monochlor- oder vieltägiges Kochen mit Wasser in Oxyessigsäure, also Glykolsäure übergeht. Wie aber später HÖLZER<sup>6</sup> angab, geht die Spaltung leichter vor sich, wenn man dem Gemisch noch gepulverten Kalk beifügt. Ich möchte meinen, daß sich in ähnlichen Fällen gefälltes Kalkpulver weit besser bewähren wird. Ätzkalk ist nicht anwendbar, weil die Säure sogleich zu Diglykolsäure kondensiert, also mit seiner Wirkung sich zugleich seine kondensierende Kraft geltend



Als er 500 g Monochloressigsäure in 4 Litern Wasser löste, setzte er 560 g sehr fein gepulvertem Marmor versetzte, und die Mischung im Rückflußkühler erhitzte.

Das Calciumcarbonat löst sich ungefähr die Hälfte des Gewichtes, die andere Hälfte beim Erhitzen, welches so lange fortgesetzt wird, bis die Kohlensäureentwicklung gänzlich aufgehört hat, abfiltriert. Nach beendeter Gasentwicklung erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Krystallbrei, und es lassen sich mehrere Krystalle unterscheiden. Die obere Hauptschicht besteht aus wasserhaltigem Calciumglykolat  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dar-

— <sup>3</sup> D. R.-P. 82441. — <sup>5</sup> Ann. 196. 350. — <sup>4</sup> B. 4. 340.  
3. — <sup>6</sup> B. 16. 2955.

unter befindet sich eine Schicht von wasserfreiem Calciumglykolat  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Die unterste Schicht besteht aus einem Doppelsalz von Chlorcalcium und Calciumglykolat  $\text{CaClC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man stellt aus diesen Salzen das wasserhaltige Calciumsalz her, um mit einer grossen Menge einer einheitlichen Substanz zu arbeiten. Dazu wird der Kolben wieder erwärmt, bis das wasserhaltige Salz gelöst ist, dann wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht. Die Filtrate werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise eine grosse Quantität Lösung von Calciumglykolat, welches in einigen Tagen auskrystallisiert ist. Durch Abpressen kommt man zum festen Calciumglykolat, das aber noch reichlich Chlorcalcium enthält, welches man mit wenig Wasser aus ihm auszieht. Auf diese Art hat er 66,3% der theoretischen Ausbeute an Calciumsalz erhalten, das er mit der berechneten Menge Oxalsäure zerlegte, weil ein Überschuss an ihr das nachherige Krystallisieren der Glykolsäure hindert.

Auch HÄUSSERMANN und BECK<sup>1</sup> führten das Orthonitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumkarbonat in den bei 74° schmelzenden Nitrobenzylalkohol über. Danach erscheint es also nicht ausgeschlossen, dass manche Spaltung von Haloidestern mittels Kochens mit Wasser mit oder ohne Überdruck durch Zugabe von Calciumkarbonat erleichtert wird, bzw. dass auf diese Art mancher leicht spaltbare Ester, bei dem bisher ätzendes Alkali verwendet wurde, durch dieses Mittel wird zerlegt werden können.

Doch wird das unlösliche Calciumkarbonat wohl manchmal durch das lösliche Natriumkarbonat übertroffen werden. Wenn auch ursprünglich die direkte Verseifbarkeit<sup>2</sup> des o-Nitrobenzylchlorids  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  mit wässriger Kalium- oder Natriumkarbonatlösung zum Alkohol bestritten worden war, haben doch später SÖDERBAUM und WIDMANN<sup>3</sup> gezeigt, dass man o-Nitrobenzylalkohol auf diesem Wege erhalten kann, wenn man ein Gemisch von 10 g o-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässertem Kaliumkarbonat und 150 ccm Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelförmig auskrystallisiertem o-Nitrobenzylalkohol. Ausbeute etwa 50%. Sie ersetzen damit die vorher ausgearbeitete Methode von PAAL und BODEWIG,<sup>4</sup> die aus dem Chlorid zunächst das o-Nitrobenzylacetat oder o-Nitrobenzylbenzoat durch 8—10stündiges Kochen des Chlorids mit essigsaurem oder benzoesaurem Natrium in wässriger Lösung darstellen und dann die Ester mit siedender Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge verseifen. Die Ausbeute soll bei der Darstellung von o-Nitrobenzylbenzoat quantitativ sein, bei dem Verseifen des Benzoats 60—70% der theoretischen Menge betragen und dürfte somit im Ganzen, da bei dem Umkrystallisieren des Benzoats doch kaum ein Verlust zu vermeiden ist, auf 60% der theoretischen Menge, d. h. etwa 53% des angewendeten o-Nitrobenzylchlorids geschätzt werden können. Die Ausbeute bei dem Acetate ist schlechter. Dass man aber durch direktes Verseifen mit Sodalösung zu so gut wie

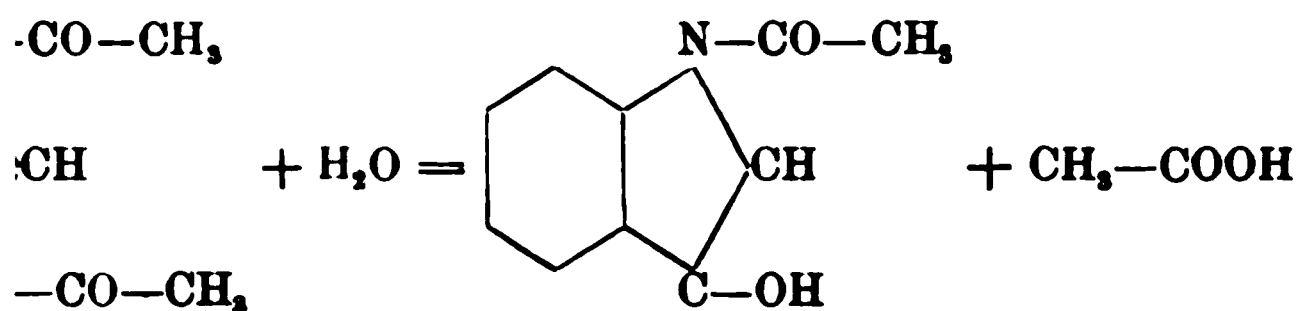
<sup>1</sup> B. 25. 2445. — <sup>2</sup> D. R.-P. 48722. — <sup>3</sup> B. 25. 3291.

<sup>4</sup> B. 25. 2961.

ausbeuten kommt, wenn man nicht bis zum Kochen erhitzt, ist dann wieder durch ein Patent<sup>1</sup> bekannt geworden. Verseifungstemperatur wurden 85° festgestellt, und ferner wurde die Reaktion erst dann versagt, wenn man unter 70° herunterkühlt eine 5—10prozentige Karbonatlösung. Durch Verdünnung oder Konzentration nach oben oder unten wird lediglich die Verseifung beeinflusst. Für das Gelingen der Reaktion ist jederzeit die Karbonatlösung und das geschmolzene Chlorid innigste miteinander gemischt werden. Außerdem empfiehlt man, den Sauerstoff der Luft bei der Verseifung möglichst auszuschließen. o-Nitrobenzylchlorid verhält sich beim Verseifen das o-Chlor-

Nitrobenzylchlorid läßt sich auch der Essigsäurenitrobenzylbenzylacetat,<sup>2</sup> und zwar schon durch eine äquivalente Menge. Dazu wird das Acetat entweder direkt oder nach vorheriger Verdünnung mit einer verdünnten wässerigen Lösung der äquivalenten Menge in einem Rückflusskühler bis zur völligen Verseifung gekocht.

sonstigem besonders empfindlichen Ausgangsmaterial wird man auch Alkalien Salze anwenden, die vielleicht stärker als Calciumcarbonat, schwächer als Natriumkarbonat wirken müssen. Befinden sich Acetylgruppen sowohl an Sauerstoff- wie an Stickstoffatomen, so werden auch die am Sauerstoff sitzenden Gruppen leichter abgespalten, und wird das Abspalten durch entsprechende Verseifungsmittel erleichtert. So verhält es sich mit dem Diacetyloxyl.<sup>3</sup> Man kann direkt nicht darstellbaren Monoacetylprodukt



man als Verseifungsmittel so gelinde Mittel, wie neutrales Natriumcarbonat oder Natriumphosphat in Anwendung bringt. Man trägt fein gepulvertes Diacetyloxyl in eine Auflösung von 1½ Teilen in 20 Teilen Wasser ein, und erwärmt die Suspension unter Rühren auf 70°. Allmählich tritt Lösung ein und bald beginnt das Produkt sich in Nadeln abzuscheiden. Nimmt die Abscheidung zu, so unterbricht man die Reaktion. Mit Natriumphosphat läßt sich die Reaktion folgender Art ausführen. In seine 5prozentige Lösung in Wasser Diacetyloxyl ein. Die Mischung wird unter Rühren in einem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und die erhaltene Menge an noch vorhandenen geringen Mengen an unverseiftem Produkt aus dem Filtrat das Monoacetylprodukt auskristallisiert.

28046. — <sup>1</sup> D. R.-P. 104360.  
08761.

## Alkalien.

## a) Ammoniak.

Ammoniak wird zur Verseifung von Fetten nicht verwendet, weil es diese nur sehr unvollständig ermöglicht. Zur Spaltung von Estern ist es unbrauchbar, weil es bei ihrer Zerlegung nicht die zugehörige Säure, sondern deren Amid liefert, also beim Essigester z. B. Acetamid,



wie LIEBIG<sup>1</sup> festgestellt hat.

Ausnahmen sind hier kaum bekannt. Jedoch machten EINHORN und KONEK<sup>2</sup> die merkwürdigen Beobachtungen, daß R-Ekgoninmethylester, wenn man ihn mit konzentriertem wässerigem Ammoniak einige Stunden im Einschlußrohr auf 90—100° erhitzt analog der entsprechenden L-Verbindung in R-Ekgonin und Methylalkohol gespalten wird. Wenn man den Methylester jedoch mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absoluten Alkohol 10—16 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, resultiert nach dem Eindunsten ein Öl, welches aus einem Gemenge von unverändert gebliebenem Methylester und entstandenem R-Ekgoninäthylester besteht. Da das Goldsalz des Methylesters leichter in Wasser löslich ist als das Amchlorat des Äthylesters, so scheidet sich letzteres auf Zusatz von Goldchlorid zur angesäuerten Lösung des Reaktionsproduktes sofort in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 153° ab, während das Goldsalz des R-Ekgoninmethylesters bei 172° schmilzt. Zur Bestätigung der auffallenden und auf Massenwirkung zurückzuführenden Thatsache, daß äthylalkoholisches Ammoniak einen Methylester in den Äthylester überzuführen vermag, haben sie zur Kontrolle nach der üblichen Salzsäuremethode aus R-Ekgonin den Äthylester bereitet. Das aus demselben dargestellte Goldsalz schmilzt ebenfalls bei 153°. Nach diesen Vorversuchen haben sie schliesslich das R-Ekgoninamid erhalten, als sie den R-Ekgoninmethylester mit möglichst konzentriertem, methylalkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden lang auf 140—150° im Einschlußrohr erhitzten.

## b) Bleioxyd (Silberoxyd).

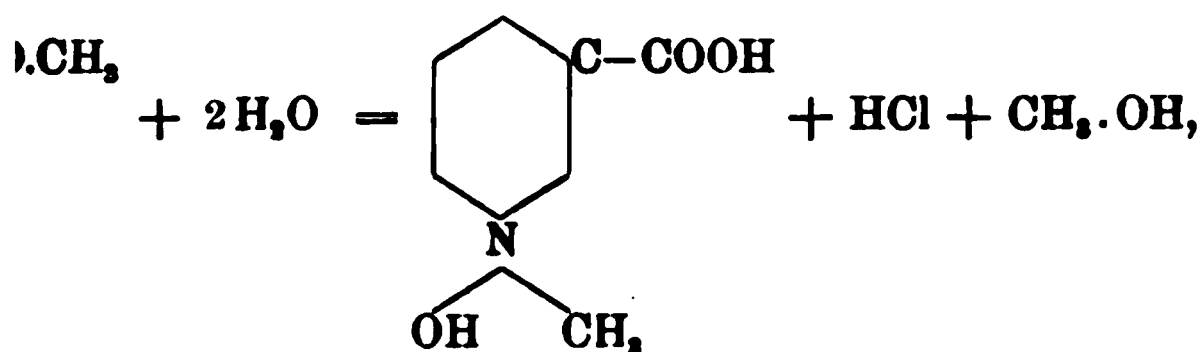
Die Verseifung der Fette mit Bleioxyd ist uralt bekannt, und führt zu den Bleipflastern (fettsaurem Blei). Sie ist von SCHEELE<sup>3</sup> zur Darstellung des von ihm entdeckten Glycerins benutzt worden, und ist diese Methode lange Zeit im Laboratorium gebräuchlich geblieben. Das durch Kochen des Fettes mit Bleioxyd und Wasser erhaltene Pflaster trennt man von der wässerigen Flüssigkeit, entfernt etwas gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff, und erhält das Glycerin durch Eindampfen des Filtrats.

Auch andere Ester verseift es. So löst nach FEHLING<sup>4</sup> Bernsteinsäureester beim Erwärmen anfangs 10% Bleioxyd, und schliesslich scheidet sich bernsteinsaures Blei ab, während Alkohol überdestilliert.

<sup>1</sup> Ann. 9. 130. — <sup>2</sup> B. 26. 969. — <sup>3</sup> CRELLS Ann. 2. 328.

<sup>4</sup> Ann. 49. 136.

1.elt, als er das salzsaure Salz des Ammoniumhydrats des  
 mit Silberoxyd behandelte, sogleich die freie Säure



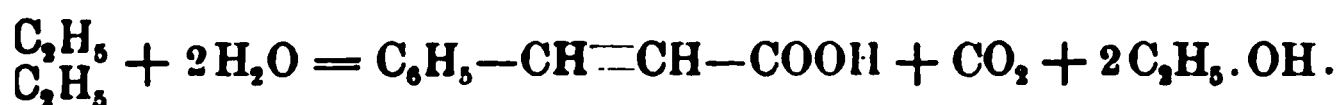
ebenfalls verseifend zu wirken vermag.

### c) Bariumhydroxyd.

1.ung kocht man die Ester längere Zeit mit Barytwasser  
 und erhitzt, wenn die Temperatur nicht genügt, im Ein-  
 2.ach beendeter Reaktion an Barium gebundene Säure  
 eine stärkere Säure ab und schüttelt sie, wenn sie nicht  
 man das Bariumsalz gewinnen, so entfernt man durch  
 3.erschufs des Barythydrats und dampft zur Krystallisation  
 4.en Alkohol gewinnen wollen, so treibt man ihn durch  
 5.11 im Wasserdampfstrom, über, und scheidet ihn aus dem  
 6.hlich zugegebene Pottasche ab oder schüttelt einen sich  
 7.ohol mit Äther aus.

8.ifte den Äthylindoxylsäureester durch Kochen mit alkoho-  
 9.und erhielt die freie Äthylindoxylsäure durch darauf-  
 10.in weißen Flocken.

11.ekt ohne Zweifel weniger zersetzend als Kali- oder Natron-  
 12.erseifung entstehende Säuren, welche dazu neigen, einmal  
 13.hlensäure abzuspalten, wenn sie auch mit letzteren eben-  
 14.ig unter den nötigen Kautelen erhalten werden können,  
 15.hen werden. So teilte CONRAD<sup>3</sup> mit, daß, wenn man den  
 16.er mit konzentriertem alkoholischem Kali verseift, sich  
 17.verlust Zimtsäure bildet



18.ind CRISMER<sup>4</sup> 10 g Ester mit 150 ccm Wasser und 18 g  
 19.ige Stunden am Rückflusskühler kochten, lieferte das er-  
 20.beim Zersetzen durch Salzsäure die Benzalmonsäure. Die  
 21.e beigemischte Zimtsäure konnte ihr durch Auskochen mit  
 22.orm entzogen werden.

### d) Calciumhydroxyd.

23.rhält sich wie Barytwasser. Die Schwerlöslichkeit des  
 24.ist aber die Anwendung des Barytwassers meist bequemer

<sup>2</sup> B. 14. 1743. — <sup>3</sup> B. 14. 620. — <sup>4</sup> Ann. 218. 133.

Fette lassen sich in offenen Gefäßen mit Kalk verseifen, von den 15% nötig sind. MILLY zeigte dann 1831, daß, wenn man sich geschlossener Gefäße bedient, bei 10 Atmosphären Überdruck aber schon 2–3% Kalk genügen, was geradezu eine Umwälzung in der damaligen Kerzenindustrie herbeiführte. Vielleicht mag ähnliches in Laboratorien bei sonstigen Estern angebracht sein.

### e) Kalilauge und Natronlauge.

Bei Verseifungen ist Kalilauge im ganzen beliebter als Natronlauge, obgleich sie sich wohl gegenüber nicht zu kompliziert zusammengesetzten Estern in ihrer Wirkung gleich verhalten werden. Kalilauge bietet die Möglichkeit der Anwendung weit konzentrierterer Lösungen. Man verwendet wässrige und alkoholische Lösungen.

#### α) Wässrige Lauge.

Das beim Kochen mit wässrigen Laugen stattfindende Stößen und Schäumen kann sehr lästig werden, und hat man kleine Mengen mit sehr konzentrierter Lauge, z. B. aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Kalihydrat, zu verseifen, so führt man das lieber im Einschlussrohr bei etwa 100° aus. Hat man mit wässriger Lauge am Rückflusskühler zu kochen, so thut man gut, der Flüssigkeit 10% Alkohol zuzusetzen, wodurch das Schäumen sehr gering wird. Aber auch in diesem Falle kann ein Einschlussrohr nötig werden, wenn nämlich die zu zerlegenden Ester so niedrig siedend sind, daß die Lauge selbst unter Rückfluß nicht auf sie wirken kann.

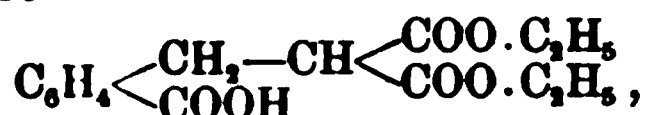
Im allgemeinen wird bei Verseifungen mit Lauge gekocht, aber so manche Verseifung geht auch schon in der Kälte vor sich, namentlich bei richtig gewählter Stärke der Lauge, und wenn man alkoholische Lösungen vorzieht. Aus den erhaltenen Lösungen wird man zumeist die Säure durch eine Mineralsäure frei machen, worauf sie sich abscheidet oder ausgeschüttelt werden kann. Ist dieses nicht der Fall, so wird man etwa wie CONRAD verfahren, der mitteilt,<sup>1</sup> daß die Darstellung der freien Säuren aus den hochmolekularen Alkylmalonsäureestern, wie sie auf dem Wege der Kondensation aus Acetessigester, Malonsäureester u. s. w. erhalten werden, erfahrungsgemäß am besten auf die Weise geschieht, daß man die verseifte Masse mit Essigsäure oder Salzsäure neutralisiert und alsdann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Säure in Form ihres Calciumsalzes abscheidet. Aus dem ausgewaschenen meist krystallinischen Salz wird die Säure am besten durch Zusatz der auf das Calcium berechneten Menge Oxalsäurelösung frei gemacht. Filtriert man, nachdem man vorher längere Zeit gekocht hat, vom Calciumoxalat ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand behufs Trennung etwa noch vorhandener Oxalsäure mit Äther aus, so erhält man die betreffende Säure als weiße krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt bringen kann.

Die Stärke der Laugen wird sehr verschieden gewählt, und bei kompliziertem Ausgangsmaterial müssen sich Stärke und Temperatur nach dem

<sup>1</sup> Ann. 204. 132.



ecke richten, wie z. B. bei der Darstellung der Guajakol-  
matrolsulfosäure (siehe weiterhin) oder bei der Benzylmalon-  
bonsäure

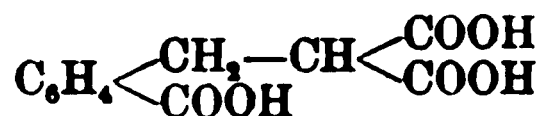


nachherige Abscheidung des Spaltungsproduktes ebenfalls in  
auszuführen ist.

ine mit 1 Mol. Ätzkali versetzte Lösung ihres Kaliumsalzes  
stehen, so wird nach WISLICENUS<sup>1</sup> die eine der beiden vor-  
uppen verseift. Ein etwa vorhandener Überschufs an Ätz-  
esser Zeit durch Einleiten von Kohlensäure in saures Karbonat  
n dieser Form durch Zusatz des vierfachen Volumens abso-  
isgefällt. Durch viel Äther wird hernach die

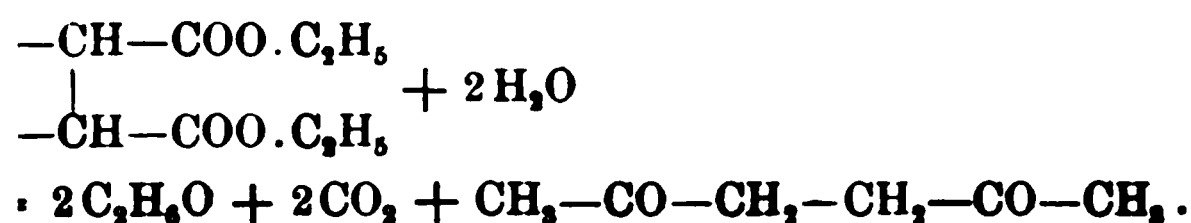


getrübt und ein sich allmählich ausscheidendes Kaliumsalz  
i dem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol als  
:aliumäthylorthokarbonsaures Kalium. Kocht man aber die  
esterorthokarbonsäure mit überschüssiger Kalilauge, bis der  
itliche Geruch nach Äthylalkohol verschwunden ist, so  
g konzentrierte Lösung später auf Zusatz von viel Schwefel-  
nzylnalonorthokarbonsäure

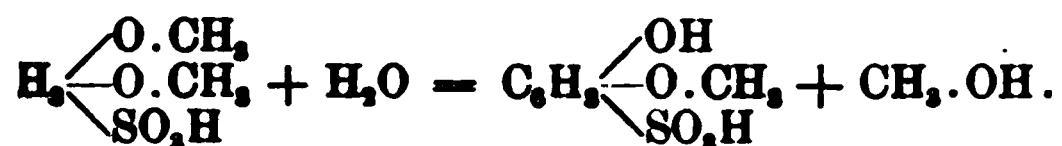


komplexe Säuren lassen sich manchmal also nur durch  
nnter Konzentration unzersetzt aus ihren Estern gewinnen.  
:EIT<sup>2</sup> beim Verseifen des Äthantetrakarbonsäuremethylesters  
bonsäure, während BUCHNER,<sup>3</sup> als er 1 g Ester mit 4,5 ccm  
spez. Gew. 1,2 1<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Stunden kochte, dann neutralisierte,  
erte und ausätherte, die freie Äthantetrakarbonsäure krystalli-

Arbeiten in der Kälte kann bei solchen komplexen Säuren  
auge Veranlassung zur Entstehung abweichender Produkte  
; KNORR<sup>4</sup> 4 Teile Diacetbernsteinsäureester mit 5 Teilen  
25% Gehalt an NaOH 8 Tage in der Kälte stehen liefs,  
iure und Alkohol. Als er aber denselben Ester in etwas  
rechneten Menge 3prozentiger Natronlauge löste und die  
ge sich selbst überliefs, zerfiel er in Alkohol, Kohlensäure  
n



1. — <sup>2</sup> Ann. 214. 72. — <sup>3</sup> B. 25. 1158. — <sup>4</sup> B. 22. 169.



a Wege kann man aus der Brenzkatechindiäthylsulfosäure die diäthylsulfosäure gewinnen. Dazu werden z. B. 10 kg brenzkatechindiäthylsulfosaures Kalium mit 11 kg 20prozentiger Kalilauge 3 bis 4 Stunden auf 180—200° erhitzt. Die Säure ist so leicht in Alkohol löslich, daß man sie kaum in Krystallen, sondern nur in Lösung erhält. Durch Aussalzen ihrer wässerigen Lösung kommt das schwerlösliche Natriumsalz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  zum Vorschein.

Hier ist also die Stärke der Kalilauge so zu wählen, daß sie gleichzeitig die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt.

Man löste in einer geräumigen Schale 500 g Kali in 200 ccm Wasser und 400 g Äthylacetbernsteinsäureester in kleinen Portionen bei 120° in die Lösung. Die Temperatur hielt er zwischen 120 und 126°. Der abgespaltene Äthylacetbernsteinsäureester, und als die letzte Portion nach 15 Minuten eingegossen wurde, die Verseifung beendigt. Nun ward nach Zugabe von Wasser mit Essigsäure ganz schwach angesäuert und die Flüssigkeit mit Natriumnitrat enthaltenden Lösung ausgefällt. Das abfiltrierte und gewaschene Salz wurde noch feucht genau mit Schwefelsäure wieder zerlegt. Das Bleisulfat hinterließ nach dem Eindampfen 50% Äthylbernsteinsäure.

Man verseift man den Indoxylsäureester am zweckmäßigsten in geschmolzenes Ätznatron von ca. 180° einträgt. Säuren man so erhaltenen gelben Salz die Indoxylsäure als einen fast unlöslichen schwer löslichen Niederschlag aus.

### β) Alkoholische Lauge.

Wegen der Schwierigkeit von Lösungsmitteln haben wir früher (Seite 135) ausprobiert, und weil alle Ester so gut wie unlöslich in Wasser sind, so man alkoholische Lösungen benutzt, beim Verseifen zumeist in Wasser. Doch übertrifft Natriumalkoholat wiederum manchmal die wässrige Lösung noch bedeutend an Brauchbarkeit. Verseift man mit Natriumalkoholat, so kann man hernach den Überschuss des Alkalis durch Natriumcarbonat abscheiden. Man kommt bekanntlich zu sehr starker Alkalität am besten so, daß man Kali oder Natron in recht wenig Wasser auflöst, diese Lösung in Alkohol gießt, da sie sich direkt im Alkohol auflöst. Die Verseifung der Fette z. B. mit wässriger Kali- oder Natriumalkoholat, das Kochen von Seife, ist im Laboratorium in Glasgefäßen meistens kaum ausführbar, auch erfordert es sehr viel Zeit. Dadurch ist es durchaus nicht mühevoll, in kürzester Frist beendete Operationen im Anschluß an zahlreiche Versuche des Verfassers z. B. die Verseifung der Fette der Art behandelt. 1250 g von ihm werden auf dem Wasserbade in 1,5 Liter 96prozentigen Alkohol gegossen, der sich in 1 Liter fassenden, auf einem Strohkranz stehenden Kolben bei 100° vorerwärmte, vorher auf dem Wasserbade erhitzt war. Inzwischen werden

400 g Kalihydrat in Stangen mit wenig Wasser übergossen, in dem sie sich unter starker Wärmeentwicklung lösen. Diese heiße Lösung wird nur allmählich wegen der eintretenden sehr heftigen Reaktion unter Schütteln zur Fettlösung gegeben, und ist die letzte Portion zugesetzt und wiederum gut umgeschüttelt, so ist ohne äußere Wärmezufuhr auch die Verseifung vollendet, wie die Wasserlöslichkeit des Kolbeninhalts beweist.

Fette mit alkoholischem Kali zu verseifen, ist natürlich schon früher unternommen worden. So wurden im Jahre 1852 die erhaltenen Produkte sehr genau von DUFFY,<sup>1</sup> von BOUIS<sup>2</sup> und anderen untersucht. Nach den neueren Angaben von HENRIQUES<sup>3</sup> lassen sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur verseifen, wenn man sie in Portionen von etwa 4 g in Petroläther löst, 25 ccm normal alkoholische Kalilauge zufügt und das Gemisch über Nacht stehen läßt (siehe auch beim Natriumalkoholat).

Nach BUCHNER und PAPENDIECK<sup>4</sup> gelingt die Isolierung der Pyrazolin-3-5-dikarbonsäure aus ihrem Ester am besten, wenn man ihn mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, wobei sich das Kaliumsalz der Säure, das in Wasser leicht löslich und sehr zersetzlich ist, in fester Form ausscheidet. Auch PECHMANN verseifte den Ester der  $\alpha\alpha$ -Dibenzylacetondikarbonsäure durch alkoholisches Kali in der Kälte.

Kocht man nach KAY<sup>5</sup> Dibenzanilid am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali, oder erhitzt man es mit wässrigem Kali etwa 4 Stunden auf 120—125°, so wird nur eine Benzoylgruppe herausgenommen, wie die Menge des verbrauchten Kalis zeigt, wobei das noch vorhandene überschüssige Kali durch Titration bestimmt wurde. Beide Benzoylgruppen werden dagegen abgespalten, wenn man das Dibenzanilid 3—4 Stunden mit alkoholischem Kali unter Druck auf 125—130° erhitzt.

Als PAAL und HOFFMANN<sup>6</sup> den Isoamylmalonester  $C_5H_{11}-CH<\begin{smallmatrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{smallmatrix}$  mit alkoholischem Kali zu verseifen versuchten, erstarrte die Mischung zum Kaliumsalz der Isoamylmalonestersäure  $C_5H_{11}-CH<\begin{smallmatrix} COOK \\ COO.C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Die vollständige Verseifung des ursprünglichen Esters gelang ihnen durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge, wo beim Erkalten sich das isoamylmalonsaure Kalium  $C_5H_{11}-CH<\begin{smallmatrix} COOK \\ COOK \end{smallmatrix}$  krystallinisch abschied. Hier ist also im Gegensatz zur vorangehend beschriebenen Spaltung des Dibenzanilids mit wässriger Kalilauge die stärkere Wirkung erzielt.

Halbverseifungen von Estern, wie die zuletzt angeführte, bereiten oft Schwierigkeiten an sich und weiter auch dadurch, daß gleichzeitige Abspaltung von  $CO_2$  droht. So geben BROWN und WALKER<sup>7</sup> an, daß die Halbverseifung des Dimethylmalonsäureesters unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht ausführbar ist, denn wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Diäthylesters die berechnete Menge alkoholisches Ätzkali auf einmal setzt oder langsam hinzugiebt, wird stets die eine Hälfte der Estermenge vollständig verseift,

<sup>1</sup> J. pr. Ch. 1. 58. 358. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 1. 72. 309.

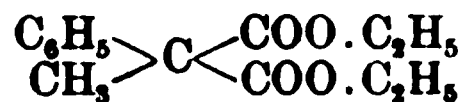
<sup>3</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. 721. — <sup>4</sup> Ann. 273. 236. — <sup>5</sup> B. 26. 2354.

<sup>6</sup> B. 23. 1497. — <sup>7</sup> Ann. 274. 48.

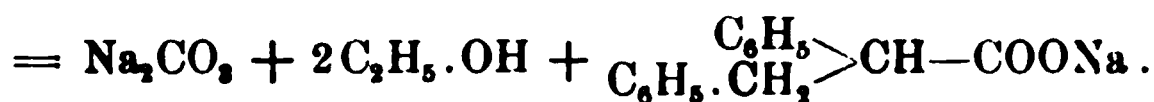
re unangegriffen bleibt, und vom Äthylkaliumsalz erhält man Mengen. Man gelangt aber zum Ziele durch Verwendung von Kalilösung bei niedriger Reaktionstemperatur. Dazu werden Äthylmalonat in 1,5 Liter 95prozentigem Alkohol gelöst, und zu dieser Lösung eine ebenfalls eisgekühlte Lösung von 8 g Ätznatron der für die Halbverseifung berechneten Menge, in 200 ccm Wasser zugegeben. Man läßt über Nacht stehen, wobei keine Abscheidung von Dikaliumsalz stattfinden soll, und den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, worauf sich der Überschuss des Esters entfernt. Die wässrige Lösung wird zu seiner völligen Entfernung ausgeäthert, worauf die Lösung das Äthylkaliumdimethylmalonat und nur Spuren Dikaliumdimethylmalonat enthält.

Die gleiche Weise wieder mit 8 g Ätznatron bei 0° behandelte gleiche Mengen von Äthylkaliumdimethylmalonat, und wird die Operationen wiederholt, bis aller Diäthylester in das Äthylkaliumsalz übergeführt ist.

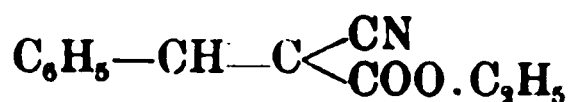
BRICK und GOLDSTEIN<sup>1</sup> verseiften den Phenylmethylmalonsäureester



in alkoholische Lösung mit den berechneten Mengen von Natriumcarbonat und Wasser, wodurch sie also mit alkoholischer Natronlauge in dem Wasserbade erwärmt wurde. Trotz dieses vorsichtigen Erhitzens fiel das in weissen glänzenden Blättchen ausfallende Natriumsalz in geringer Menge, mit welcher die Säure Kohlensäure abspaltet, nicht saurem Natrium. Es wird filtriert, die Lösung mit verdünnter Essigsäure zersetzt und wiederholt ausgeäthert. Der Äther löst eine öldurchtränkte Krystallmasse von Phenylmethylmalonsäure. Die Reinigung des Phenylbenzylmalonsäureesters nach dem gleichen Verfahren mit Natriumcarbonat und benzylphenylessigsäurem Natrium die entsprechende Gleichung



ein Fall von Verseifung eines Esters, der die Cyangruppe enthält. BRICK<sup>2</sup> theilt. Er hatte den α-Cyanzimtsäureester



daß die Cyangruppe dabei unangegriffen blieb, und fand, daß die Versuche mit wässrigen Säuren und Alkalien nicht auszuführen waren. In Versuchen mit normaler alkoholischer Kalilauge über, die er, während stärkere Lösungen auch hier vergeblich angewendet wurden, äquivalenten Menge der Normallösung fügte er 10 g Ester,

kalis auf den Zucker so viel verdünnte Schwefelsäure zur  
 Verführung des verwendeten Natriums in saures Natrium-  
 dabei empfiehlt es sich, die Verdünnung der Schwefelsäure  
 nehmen, daß man zunächst die erforderliche Menge konzen-  
 tre abwägt, und dann ebensoviel Kubikzentimeter Wasser  
 zur Herstellung des Äthylats Alkohol verwendet war.  
 dungen von Zuckern verseift worden, so kann man die  
 mit Äther ausschütteln. Man versetzt dazu die nicht  
 it etwa der gleichen Menge von ihm, worauf meist gute  
 holisch-wässrigen Schicht von der Ätherschicht eintritt.  
 sionsbildung setzt man zu ihrer Aufhebung noch weiteren  
 Äther thut man gut hernach mit Wasser zu schütteln, um  
 es Alkoholgehalts mit übergangene Substanzen wieder zu  
 ursprünglichen durch das Waschwasser verdünnten Lösung  
 chwefelsäure durch weitere Natronlauge und zum Schluss  
 onat ab, wobei die Flüssigkeit, wenn es sich um Zucker  
 kalisch werden darf. Zur möglichsten Entfernung des  
 sich bereits auszuscheiden beginnt, gießt man sie in das  
 n Alkohol, und läßt über Nacht stehen, worauf man das  
 id weiter behandelt. Die Verseifung von 5 g reinem  
 at nach diesem Verfahren lieferte den Traubenzucker glatt  
 rück.

scheint mir sehr empfehlenswert zur Abscheidung  
 n vielen empfindlichen Körpern, die im acylierten  
 igt werden, da sie bequem und zuverlässig ist,  
 kohollöslichen Verbindungen noch leichter hand-  
 d.

d OBERMÜLLER<sup>1</sup> Salol (Salicylsäurephenylester) mit Natrium-  
 Art, wie sie es für Fette angegeben haben (siehe gleich  
 , bekamen sie Salicylsäureäthylester und Phenol, und ersterer  
 lauge weiter zerlegt werden. Die Verwendung von Natrium-  
 te zum Salicylsäureamylester. Ihre Methode der Fett-  
 en sie<sup>2</sup> folgender Art. Die Verseifung findet bei gewöhn-  
 schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung von  
 lrat, chinesischem Wachs oder anderen Fettsäureestern in  
 oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt, oder zu einer  
 in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt, und  
 Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlaufe  
 n leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen  
 iten mit metallischem Natrium überzieht er das letztere  
 zu Zeit durch Schütteln, wobei er nicht leicht abfällt,  
 Während 1 kg Wollfett sonst z. B. nur durch 20 stündiges  
 schüssiger alkoholischer Kalilauge verseift werden kann,  
 iesem Verfahren nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als  
 enge, und ist die Zerlegung schon beim Stehen in der  
 en vollendet. Im Filtrat von der Seife hat man in diesem  
 in und Isocholesterin.

<sup>1</sup> D. R.-P. 55057, siehe auch Ch. Z. 1900. 814 u. 845.

Löhreninhalt bestand alsdann aus zwei etwa gleich grossen, von denen die obere grösstenteils Bromäthyl war. Das wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit überschüssiger, fester darauf durch Wasserdampf das Bromäthyl und unveränderter indem bei dieser Art der Verseifung nicht unbeträchtliche angegriffen blieben, welche bei erneuter Behandlung mit weitere Quantitäten der beiden Säuren lieferten, deren dann ausführen liess.

#### b) Jodwasserstoffsäure.

Jodwasserstoffsäure ist seit langem zur Abspaltung von Methyl bezw. Äthoxyl- und Äthoxylgruppen verwendet worden. So giebt das, wenn man milchsaures Äthyl mit Wasser und Zweifach- mit sehr konzentrierter wässriger Jodwasserstoffsäure (die einer Konzentration wirkt bei 100° noch nicht ein) erhitzt, Äthyl als schweres Öl ausscheidet, das durch Destillation leicht abzutrennen ist, während man andererseits Milchsäure erhält. LADENBURG<sup>2</sup> fanden, das, wenn man Anethol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$  mit Wasser vom Siedepunkt 127° bis zum Sieden der Mischung am Wasserbad erhitzt, ohne die Flüssigkeiten vorher gemischt zu haben, mit Wasserstoff durch den Kühler ein Öl übergeht, das man durch Leiten durch einen abwärts gerichteten Kühler gewinnen kann. Es erweist sich als Äthyl, und der Rückstand ist Allylphenol.

KEHLER<sup>3</sup> zeigte, das, wenn man in Gaultheriaöl einen Strom von Wasserstoff leitet, er unter Wärmeentwicklung absorbiert wird. Nach Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Erwärmt man die von Wasser abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade, so destilliert eine Flüssigkeit, die sich als Jodmethyl erweist. Die Krystalle sind Salicyl-ester des Gaultheriaöl Salicylsäuremethylester. In gleicher Weise erhält man damals, Benzoesäuremethylester und Valeriansäureäthylester.

#### c) Salzsäure.

KEHLER<sup>4</sup> soll zwar die Salzsäure, abgesehen von der noch weniger wirksamen Jodwasserstoffsäure, die ungeeignetste von den Halogenwasserstoffsäuren sein, sie findet aber trotzdem nicht selten Verwendung. Manchmal schon bei schwachem Erwärmen.

KELOT<sup>5</sup> wird schon mitgeteilt, das er, als er Essigsäureester, u. s. w. mit rauchender Salzsäure 106 Stunden auf 100° erhitzte, Essigsäure und Chloräthyl erhalten habe.

und KEHRER<sup>6</sup> verseiften den Diäthylester der Acetonylaceton- $CH_3COO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot COOC_2H_5$  durch kurzes Erhitzen mit konzentrierter reiner Salzsäure auf dem Wasserbade. Der je

326. — <sup>2</sup> Ann. 141. 263. — <sup>3</sup> Ann. 125. 13.

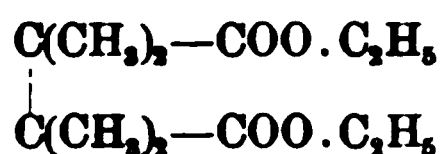
179. — <sup>5</sup> J. B. 1853. 503. — <sup>6</sup> B. 28. 918.

d) Schwefelsäure.

ung des Acetylparaamidotriphenylkarbinols behufs Abspaltung  
führt man nach BAEYER<sup>1</sup> am vorteilhaftesten so aus, daß  
essig gelösten Körper in heiß verdünnte Schwefelsäure all-  
bis zum Eintritt völliger Lösung kocht, und die Base schließ-  
iak fällt.

id MOLL<sup>2</sup> verseiften das Diacetyldinitrobrenzkatechin so, daß  
konzentrierter Schwefelsäure lösten, worauf auf Wasserzusatz  
obrenzkatechin ausfiel.

L und BODEWIG<sup>3</sup> fanden in der Schwefelsäure das geeignetste  
haltung der Benzoylgruppe, und kochten zur Gewinnung von  
alkohol das durch Einwirkung von Natriumbenzoat (1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis  
obenzylchlorid (1 Teil) erhaltene Nitrobenzylbenzoat mit 50 pro-  
elsäure 3—4 Stunden am Rückflusskühler (siehe Seite 1142).  
arch Kalilauge nicht verseifbaren Estern sollte der neutrale  
Tetramethylbernsteinsäure



trifft dieses nach den Angaben von AUWERS<sup>4</sup> nicht zu, er wird,  
r langsam wohl durch alkoholisches Kali verseift, allerdings  
rozefs viel schwieriger als beim Dimethylester. Jedoch auch  
er verseift mäßig konzentrierte Schwefelsäure mühelos, indem  
sen Quantitäten hier die Zerlegung in kurzer Zeit beendet ist.  
a Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure verseiften MACKENZIE  
den Hexamethylentetrakarbonsäureester und kamen zur ent-  
säure. Ähnliche Säureester verseiften BISCHOFF und MINTZ<sup>6</sup>  
ure allein. 2 Teile von diesen wurden mit 1 Teil konzentrierter  
die mit 1 Teil Wasser verdünnt war, im Rundkolben am Rück-  
lange auf 150—170° erhitzt, bis eine Probe der Reaktions-  
li ohne Rückstand löslich war, was meist nur kurze Zeit er-  
mit ihrer Art der Verseifung waren bei diesem komplexen  
ial stets Nebenreaktionen verbunden.

ifung des Salicylglykolsäureesters,<sup>7</sup> dessen Empfindlichkeit gegen  
erer Temperatur wir bereits Seite 1160 kennen lernten, gelingt  
äuren, und zwar liegt die günstige Temperatur für die Verseifung  
ger Schwefelsäure oder mit 25prozentiger Salzsäure bei ca. 40°,  
erseifung mit Essigsäure (siehe weiterhin) zweckmäßig bei 100°  
löst dazu 10 kg Ester in 50 kg ca. 80prozentiger Schwefelsäure,  
Lösung etwa 1 Stunde auf 40°, wobei sie sich in einen Krystall-  
Säure verwandelt, den man umkrystallisiert. (Oder man mischt  
ters mit 200 kg ca. 25prozentiger Salzsäure bei 40° mehrere  
g durch. Hierbei wird aber nur ein Teil des Esters verseift,  
von neuem mit Salzsäure behandelt werden.)

18. — <sup>2</sup> B. 26. 2183. — <sup>3</sup> B. 25. 2963. — <sup>4</sup> B. 23. 650.  
373. — <sup>6</sup> Ann. 292. 181. — <sup>7</sup> D. R.-P. 125 989.



170—180° behandelt werden, wobei der Druck bis aufsteigt, im Laufe von 9 Stunden völlig in Fettsäure und

### Aluminiumchlorid.

LIANN und GATTERMANN<sup>1</sup> ist die Beobachtung gemacht worden, Aluminiumchlorid, dessen synthetisierende Wirkung wir so ausführlich kennen gelernt haben, Phenoläther sowie Säureester mit großer Leichtigkeit. Man soll nach ihnen 10 g Anisol  $C_6H_5-O-CH_3$  allmählich in fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzen, wobei eine Reaktion eintritt, indem sich eine krystallisierte Doppelverbindung bildet. Erhitzt man sie im offenen Kölbchen 3 Stunden im Ölbad, entweicht Chlormethyl und im Kolben hinterbleibt ein in der Natur ansehnlicher Rückstand, welcher aus dem Aluminiumsalz des Phenols besteht. Um aus ihm das freie Phenol zu gewinnen, versetzt man denselben mit Wasser, da Aluminiumchlorid im Überschusse angewandt ist, eine Emulsion eintritt, säuert mit Salzsäure an und nimmt das Phenol auf.

Weil stets eine kleine Menge von Phenoläther unverseift bleibt, zieht man zur Trennung das Phenol der ätherischen Lösung mit Alkali und erhält es beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder. Die Reaktion dürfte in folgender Gleichung ihren Aus-



Säureester lassen sich nach ihnen durch Erwärmen mit dem Chlorid zerlegen. So konnten sie z. B. aus Essigester, Bernsteinsäureester, Gaultheriaöl, Zimtsäureester, p-Nitrozimtsäureester durch Aluminiumchlorid die freien Säuren meistens in guter Ausbeute gewinnen.

Für diese Ester ist die Methode zwar nicht von besonderer Wichtigkeit, da für sie eine ganze Anzahl guter Verseifungsmethoden bestehen, doch dürfte aber dieselbe gelegentlich z. B. bei nitrierten Estern nützlich sein, wenn die anderen Methoden ihren Dienst versagen sollten.

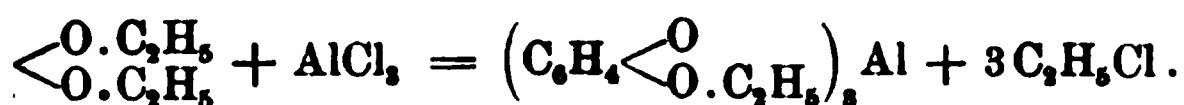
Die Weise dieses Verfahren zu technischer Verwendung gelangt ist, ist in den folgenden auch für die Laboratoriumspraxis recht wertvoll, zumal sie die Anwendung von Einschlußröhren zu umgehen gestattet.

Für aromatischen Phenoläthern vom Typus des Anisols, Guajakols u. s. w. konnte man die Phenole bis zur Auffindung dieser Methode durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, durch die Kalischmelze, sowie durch Kaliumgewinnung gewinnen. Bei Verwendung des Aluminiumchlorids bilden sich unter Entweichen von Halogenalkyl zunächst Doppelverbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser die freien Phenole liefern. Guajakol verseift man z. B. folgender Art. In 15 kg von kaltem Eiswasser gekühlt werden, trägt man allmählich 12 kg Aluminiumchlorid ein, wobei zunächst keine Reaktion eintritt. Man nimmt das Chlorid dann aus dem Wasser heraus und läßt einige Zeit bei

31. <sup>1</sup> D. R.-P. 70718.

eitet man hierbei in stärkerer oder geringerer Verdünnung  
renten Medium, als welche ebenfalls Benzol oder Schwefel-  
l. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Monoestern  
einheit und Ausbeute.

ant z. B. 100 kg Brenzkatechindiäthyläther<sup>1</sup>  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O.C_2H_5 \\ \diagdown \\ O.C_2H_5 \end{smallmatrix}$   
l und setzt 80 kg wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu. Zur  
reaktion erwärmt man zunächst schwach, dann aber stärker  
bade, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht. Die  
die sich während der Umsetzung verdickt, übergießt man  
asser und etwas Salzsäure, destilliert das Benzol ab und treibt  
Monoäthyläther mit Wasserdampf über.



## B. Cyanide.

ung der Cyanide, d. h. ihre Überführung in die zugehörige  
oniak durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser



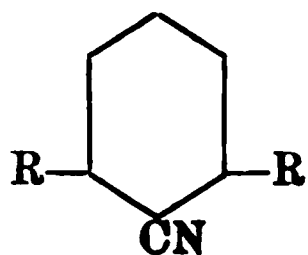
hen der Cyanide mit Alkalien und Säuren bewirkt werden.  
t aber dieser Prozeß beim Amid als Zwischenprodukt stehen,



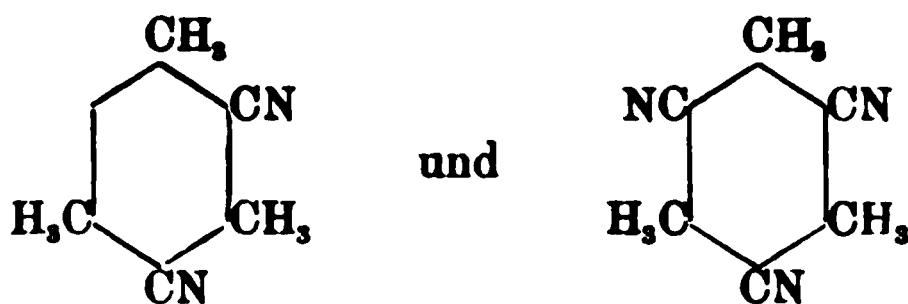
ses weiter in Säure und Ammoniak überführen muß. Die  
ethode hierzu finden wir ebenfalls weiterhin. Bei Anwendung  
re kann man in Gegenwart von Alkohol sogleich zu dem  
aus dem Cyanid bildenden Säure gelangen.

eigt sich, daß bei ringförmigen Atomkomplexen die Verseifbar-  
ppe durch Nachbargruppen stark beeinflusst wird, ja geradezu  
cht werden kann, während negative Gruppen sie hinwiederum  
trafen KÜSTER und STALLBERG,<sup>2</sup> als sie die drei möglichen  
säuren aus ihren Nitrilen, den Cyanmesitylenen, gewinnen wollten,  
m Verseifen des zuerst von ihnen dargestellten Nitrils des  
itrils auf auch hernach nicht überwundene Schwierigkeiten.  
dieses Nitrils zur entsprechenden Säure konnte nämlich auf-  
eicht werden. Bei kurzem Kochen mit schwach verdünnter  
: 3) blieb es unverändert, bei längerem Kochen traten aber  
Harze auf, aus denen sich saure Bestandteile nicht isolieren  
indiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf  
ganz ohne Einwirkung, Weitersteigerung der Temperatur um  
schon wieder zur Verharzung. Auch bei längerem Kochen  
verschiedener Konzentration konnte weder in wässriger noch

Ursache der Nichtverseifbarkeit, denn KÜSTER und STALL-  
 lte keinem der vor diesen Erfahrungen zu verseifen gesuchten  
 rile die allgemeine Formel



äter fanden sie, daß sich die später von ihnen dargestellten



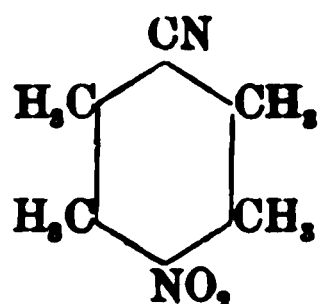
n die entsprechenden Säuren überführen ließen. Doch schien  
 sich die Verseifbarkeit des  $\beta$ -Isodurylsäurenitrils ermöglichen  
 urch die Einführung anderer, namentlich negativer Atom-  
 lle von noch vorhandenen Wasserstoffatomen. In diesem Sinne  
 Nitro- $\beta$ -isodurylsäurenitril untersucht, und in der That konnten  
 ie auch das zugehörige Dinitronitril verseift werden, jedoch  
 ing auch hier erst bei sehr energischer Einwirkung von statten.

ndem Kochen mit alkoholischem Kali entwickelte Nitro- $\beta$ -iso-  
 zwar Ammoniak, auf Zusatz von Mineralsäure fiel aber nur  
 ch aussehende dunkle Schmiere aus, die nicht zu reinigen war,  
 Einwirkung von Alkali auf die Nitrogruppe an sich kaum  
 ten war. Besser gelang die Verseifung mit Säuren, am besten  
 er Salzsäure, die man bei 180—200° etwa 6 Stunden lang

Außer der organischen Säure finden sich meist noch  
 gen ihres Amids vor, das in der Salzsäure gelöst bleibt,  
 ro- $\beta$ -isodurylsäure  $C_6H.(CH_3)_3.NO_2.COOH$  sich in Krystallen  
 s Amid erhält man aus der Lösung teils schon bei ihrem  
 Wasser, vollständig aber auf Sodazusatz.

esitylendikarbonsäurenitril von der Formel  $C_6H.(CH_3)_3.(CN)_2$   
 n keiner Weise verseifen. Wohl aber gelang dieses wieder  
 o- $\beta$ -isodurylsäurenitril  $C_6.(CH_3)_3.(NO_2)_2.(CN)$  durch Erhitzen  
 er Salzsäure auf 200—210°. Vergeblich blieben auch die  
 che mit dem Mesitylenkarbonsäurenitril  $C_6.(CH_3)_3.(CN)_3$ ,  
 eines noch vertretbaren Wasserstoffatoms am Ringe über-  
 ar nitriert werden kann.

als an diese Versuche hat dann CAHN<sup>1</sup> gefunden, daß aber  
 ellung der Nitrogruppe zur Cyangruppe auch an und für sich  
 rseifung erleichternde Wirkung von Einfluß ist, denn als er  
 arbonsäurenitril



in die zugehörige Säure überführen wollte, blieben die Verseifungsversuche so gut wie ohne Resultat. Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden mit konzentrierter Salzsäure oder einem großen Überschuss von Eisessig und konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—135°, so bleibt es unverändert; schon bei etwas höherer Temperatur wird der Rohrinhalt unter Verkohlung schwarz. Nur bei einigen mit Alkali angestellten Versuchen wurde eine außerordentlich kleine Quantität einer Substanz erhalten, die in Ammoniak löslich war und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Ob sie aber eine Nitrosäure war, konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht entschieden werden.

Manche Nitrile sind also, wie eingangs erwähnt wurde, so schwer angreifbar, daß ihre direkte Überführung in die zugehörigen Säuren nicht gelingt, sondern daß man sie direkt nur in das zugehörige Amid zu verwandeln vermag. Zu solchen schwerverseifbaren Nitrilen gehört z. B. das Nitril der Triphenylelessigsäure,<sup>1</sup> welches von V. MEYER<sup>2</sup> etwa 50 Stunden ununterbrochen mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach älteren Mitteilungen soll es sich hierbei in ein Polymeres verwandeln (siehe Seite 1182). Diese Angabe beruht jedoch vermutlich darauf, daß damals nur eine Stickstoffbestimmung, nicht aber eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Produktes ausgeführt wurde, worauf wir hier besonders hinweisen wollen, indem diese Verwechselung öfters vorkommen mag. Der Stickstoffgehalt beim Nitril und Amid ist nämlich nahezu derselbe, und so konnte eine Verschiedenheit der Zusammensetzung so nicht entdeckt werden. In Wirklichkeit ist der Körper also das Amid der Triphenylelessigsäure.



Denn in ihr Amid gehen selbst äußerst schwer verseifbare Nitrile bei der angegebenen Behandlung fast stets über. Nun bietet aber die ausgezeichnete Methode von BOUVEAULT<sup>3</sup> ein Mittel, auch nicht direkt verseifbare Amide im Anschluß an diese Reaktion in Säuren umzuwandeln,

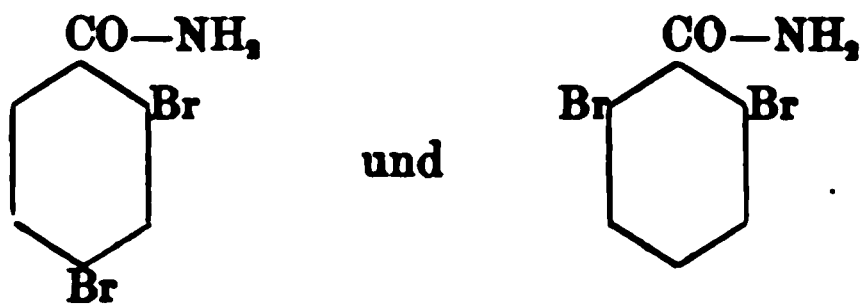


und nach diesem Verfahren gelingt die Darstellung der Triphenylelessigsäure verhältnismäßig leicht. So stellte sie denn MEYER aus dem Amid folgendermaßen dar: Je 0,2 g fein gepulvertes Amid wurden durch gelindes Erwärmen in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der in Eiswasser gekühlten Lösung läßt man eine eiskalte Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Kapillarhebers ganz langsam einfließen. Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt infolge der Zersetzung

<sup>1</sup> Ann. 194. 260. — <sup>2</sup> B. 28. 2782. — <sup>3</sup> B. Par. 3. 9. 370.

tige Stickstoffentwicklung, die bei 80—90° beendet ist. —4 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt (nicht Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den gelben Niederschlag auf dem Filter. Zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit HCl ausgefällt. Sie scheidet sich in weißen Flocken ab, kristallisieren.

hat die BOUVEAULTsche Methode, die nach ihrem Ent-  
 ann versagt, wenn das Nitril durch die Schwefelsäure  
 wie z. B. das Triphenylacetonitril von ihr nicht gelöst  
 daß man das reine Nitril mit dem 25—30fachen Gewicht  
 Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120—130° erhitzt. Hier-  
 trit ins Amid umgewandelt. Zu der erkalteten Lösung  
 die Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst,  
 in einen Trichter, dessen Rohr in die Flüssigkeit hineinreicht, unter  
 Rühren, worauf die Mischung langsam auf dem Wasserbade  
 erhitzt wird. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, gießt man die  
 Mischung in Wasser, wodurch in vielen Fällen die Säure ausgeschieden  
 wird. Produkte können bei dieser Methode die Säureamide isoliert  
 werden. B. so die beiden Dibrombenzamide 2,4 und 2,6

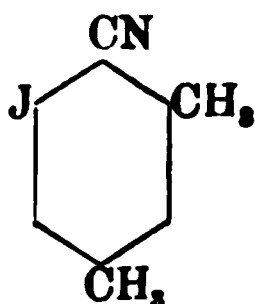


ist ihr Verhalten gegen die weitere Hydrolyse untersucht,  
 ist auch hier die 2,6-Verbindung, also die in beiden Ortho-  
 positionen, die beständigere ist. Sie wird nicht im geringsten durch  
 Erhitzen mit 80prozentiger Schwefelsäure auf 170° verändert,  
 sondern in die isomere 2,4-Verbindung unter den gleichen Bedingungen  
 umgewandelt, was also wieder ganz dem V. MEYERSchen  
 Verhalten der Ester entspricht. Auch KRAFFT und  
 KRAFFT, daß die Verseifung des Orthotolunitrils mit rauchender  
 HCl langsamer vor sich geht als die des Paratolunitrils, wobei  
 auch hier die Amide erhalten wurden.

Der Verfasser, sehr glatt zum Ziele führender Weise modifizierte  
 die BOUVEAULTsche Methode, indem er die Überführung des  
 Nitrils in die Säure so auszuführen empfiehlt, daß man in heißer  
 Schwefelsäure löst und die heiße Lösung mit 10prozentiger  
 Natriumnitrit versetzt. Erforderlich hierbei ist, daß die Nitritlösung  
 an der Oberfläche zugegeben wird, was man am bequemsten  
 mit einer ausgezogenen Pipette erreicht. Nach dem Erkalten wird  
 die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilösung ge-  
 schüttelt, die organische Säure durch verdünnte Mineralsäure  
 in den Äther übergeführt. Im Äther bleibt das unveränderte Amid gelöst, das wieder  
 dem Verseifungsprozeß unterworfen werden kann.

Man kann die Amide auch durch starkes Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr oder mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf 240°, wie wir weiterhin sehen werden, in die zugehörigen Säuren überführen, aber die Ausbeuten sind dann, wie zu erwarten, recht schlecht.

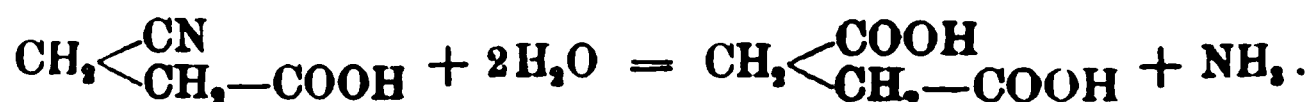
Bemerkt sei, daß es, abgesehen von den erwähnten, noch weitere unverseifbare Cyanide giebt. So erwiesen sich KERSCHBAUMS<sup>1</sup> Versuche, das Joddimethylbenzonitril



zu verseifen, trotz Anwendung der verschiedensten Methoden, als resultatlos. Die Schwierigkeit liegt hier einerseits an der leichten Eliminierbarkeit des Jodatoms, andererseits mögen das benachbarte Methyl und Jod die Verseifbarkeit sehr erschweren.

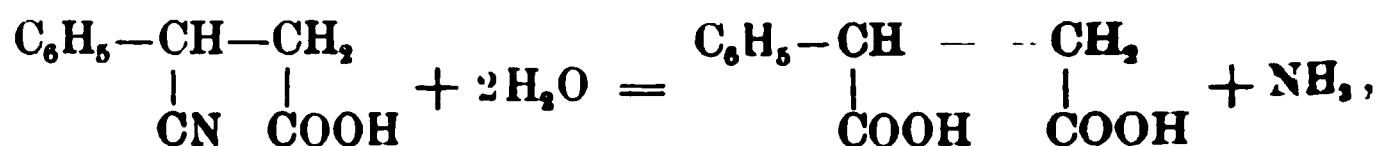
#### a) Alkali.

Verfasser<sup>2</sup> verfuhr zur Darstellung der Isobernsteinsäure so, daß er  $\alpha$ -Brompropionsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnte und mit 20prozentiger Kaliumkarbonatlösung neutralisierte. Zu dieser Flüssigkeit wurde die theoretische Menge Cyankalium in fester Form gegeben, das sich schon in der Kälte beim Umschütteln rasch auflöste. Diese Lösung wurde nun durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat in eine solche von isobernsteinsaurem Kalium übergeführt



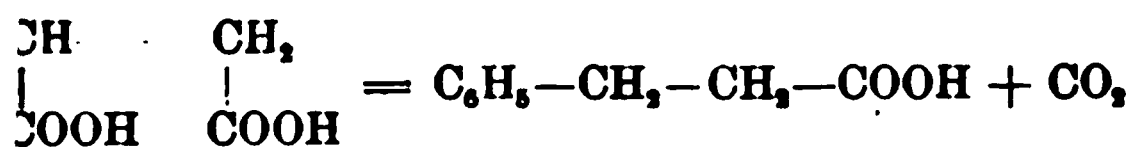
Nach dem Erkalten säuert man mit Schwefelsäure an und schüttelt die Isobernsteinsäure aus. 120 g Brompropionsäure gaben so in zwei Tagen 40 g Isobernsteinsäure.

BREDT und KALLEN<sup>3</sup> verseiften phenylcyanpropionsaures Kalium, um zur Phenylbernsteinsäure zu kommen,



in der Art, daß sie das Salz mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade zur Trockne dampften, wiederholt Wasser zusetzten, und wieder verdampften, bis schließlich keine Ammoniakentwicklung mehr stattfand, worauf sie nach dem Ansäuern mit Äther ausschüttelten. Der Äther hinterließ eine nach Zimtsäure riechende Krystallmasse, aus der siedendes Benzol Phenylpropionsäure auszog, worauf der aus Wasser umkrystallisierte Rückstand sich als Phenylbernsteinsäure erwies. Bei der niedrigen Temperatur der Verseifung hatte also nur eine geringe Kohlensäureabspaltung

<sup>1</sup> B. 28. 2800. — <sup>2</sup> Ann. 251. 349. — <sup>3</sup> Ann. 293. 245.



stattgefunden.

und PHILIPP<sup>1</sup> erhitzen 12 g Naphtonitril mit 7,5 g Ätzalkohol auf 160°, wobei nach ihnen ein Springen der befürchten ist. Die Ausbeute an Naphtoesäure ist hierbei aber das Nitril läßt sich mit Schwefelsäure (siehe dort) auch verseifen.

MERZ<sup>2</sup> verseiften ein Dicyanid des Naphtalins, indem sie Salzsäure mehrstündig auf 200–210° erhitzen, oder es in kalter Kalilauge kochen, welche wegen des höheren Siedepunktes äthylalkoholische wirkt.

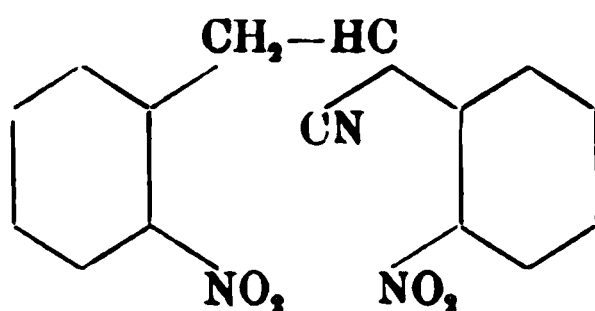
schmelzfähige Körper verschmilzt man sogar mit Ätzkali, indem sie angegriffen werden. Dahin gehört das Pyrenecyanid,<sup>3</sup> das auf zum Aufhören der Ammoniakentwicklung behandelt wird, in Schmelze in Wasser gießt, aus dem Schwefelsäure die Pyrenecarbonsäure fällt.

#### b) Säuren.

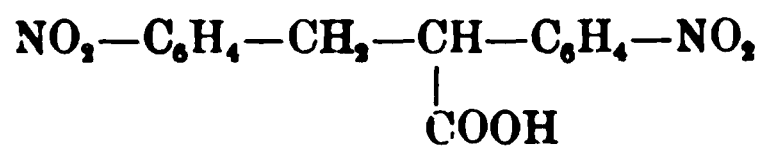
gelangen Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure zur Verwendung. Hinsichtlich der Bromwasserstoffsäure teilt 1166 geäußerte Ansicht auch für die Verseifung der sie also auch für diesen Zweck öfterer Anwendung wert sein, findet.

##### α) Bromwasserstoffsäure.

Dinitrocyandibenzyl



Es ist gegen Salzsäure selbst bei längerem Kochen beständig ist, wie LIEBIG und ESCHENBACH<sup>4</sup> zur Verseifung Bromwasserstoffsäure 1,47 benutzt, welche das Cyanid nach etwa dreistündigem Kochen in wässriger Weise zur o-Dinitrodibenzyl-α-karbonsäure

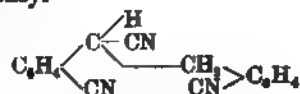


verwendeten anfangs 10 ccm Säure auf 2 g Cyanid an. Die Reaktion verläuft dadurch, daß das auf der Oberfläche schwimmende Cyanid im Verlaufe der genannten Zeit allmählich zu einer Masse erstarrt, welche im wesentlichen aus der entsprechenden

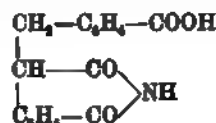


Säure besteht. Später erwies es sich zweckmäßiger, 15 g Cyanid mit einem Gemisch von je 45 cem Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,47 und Essig 1 1/2 Stunden lang zu kochen. Die Lösung wird alsdann mit Wasser versetzt, solange noch eine Trübung erfolgt. Das dabei ausfallende milchbraune Produkt erstarrt allmählich krystallinisch. Man pulverisiert es, zieht es mit lauwarmem Ammoniak aus, filtriert die Lösung, versetzt sie mit Salzsäure und erhitzt sie samt der Fällung so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs harzige Fällung, die ca. 7,5 g wiegt, krystallinisch geworden ist.

Um vom Tricyandibenzyl



zur entsprechenden Dibenzyltrikarbonsäure zu kommen, haben GABRIEL und POSNER<sup>1</sup> das Cyanid zunächst mit starker Salzsäure behandelt, doch bildete sich nach mehrstündiger Digestion auf 230° ein indifferenten Körper. Als sie aber das Trinitril mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,47 am Rückflusskühler kochten, begann allmählich die Abscheidung einer krystallinischen Substanz, sich jedoch als eine noch stickstoffhaltige Säure von der Formel

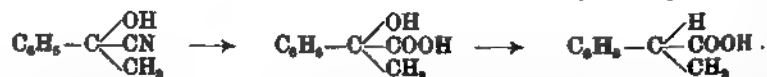


erwies, so daß auch auf diesem Wege nur eine teilweise Verseifung erreicht wurde.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die Bromwasserstoffsäure für das Verseifen von Cyaniden in schwierigeren Fällen durchaus Beachtung verdient.

#### β) Jodwasserstoffsäure.

JANSSEN<sup>2</sup> erreichte durch Behandeln des Acetophenoncyanhydrins mit Jodwasserstoff das Verseifen der Cyangruppe und die Reduktion der Verbindung in einer Operation, so daß diese ihm sogleich Hydratropasäure lieferte.



Dazu wurden 10 g des Cyanhydrins mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1,7 g rotem Phosphor im Einschlussrohr 3—4 Stunden auf 150—160° erhitzt. In der Röhre ist hernach sehr starker Druck vorhanden. Ihrem tief braun gefärbten Inhalt entzieht Sodalösung die Hydratropasäure, die in einer Ausbeute von 13% des Ausgangsmaterials schließlich durch Destillation rein erhalten wird.

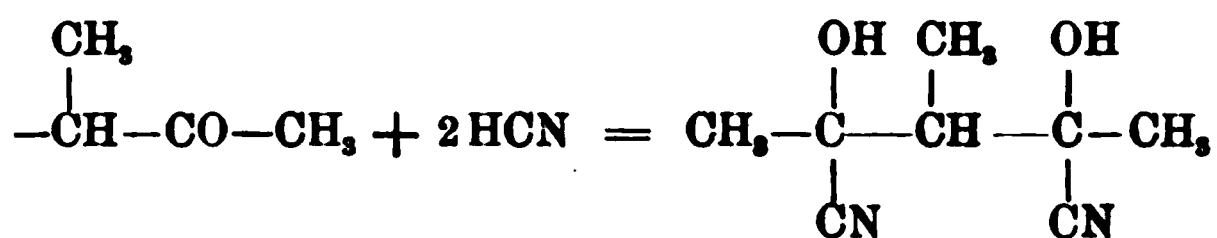
#### γ) Salzsäure.

Salzsäure verseift so manche Nitrile schon bei Zimmertemperatur, aber man erhitzt mit ihr auch im Einschlussrohr bis auf 220°.

<sup>1</sup> B. 27. 2493. — <sup>2</sup> Ann. 250. 136.

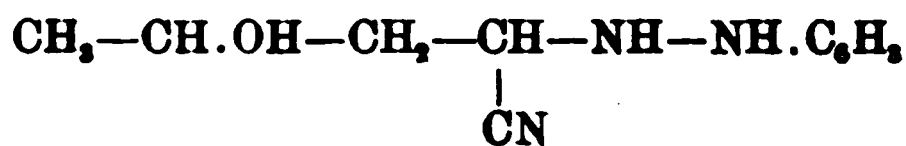
l bei seinen Versuchen zur Verseifung des Benzoylcyanids als man, wenn man die Verbindung mit rauchender Salzsäure, Salmiak und Benzoesäure kommt. Das gleiche Resultat erhitzt man im Einschlußrohr auf 100°, doch hatte sich hierbei ein ölartiges Öl neben der Benzoesäure gebildet. Erst die Erhöhung der Temperatur führte zum Ziele. Schließt man einen Teil des 2,5fachen Volumen rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,2 ein, so löst sich im Verlauf mehrerer Tage das Cyanid nach achtstündigem Stehen nimmt das sich am Boden ausscheidende Öl, während die überstehende Flüssigkeit wieder völlig klar wird. Nachdem hierauf die Röhren noch kurze Zeit auf 70° erwärmt, wird der Inhalt mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wird in Pottaschelösung gelöst, wieder ausgeäthert, und nach dem Auswaschen mit Salzsäure ihm jetzt wieder die Phenylglyoxylsäure  $C_6H_5-CO-CO-OH$  entzogen, die aus diesem Auszug in Krystallen erhalten

und TSCHUGAEW<sup>2</sup> lösten 2 Mol. Cyankalium in möglichst wenig Wasser, fügten 1 Mol. Methylacetylaceton hinzu und ließen unter Umrühren die theoretisch berechnete Menge Salzsäure vom spez. Gew. 1,2 eintropfen. Hierbei fiel das sich nach der Gleichung



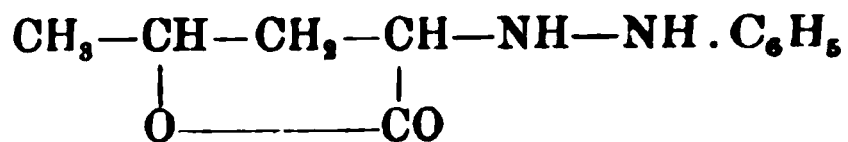
sofort in schneeweißen Krystallen aus. Es ließ sich mit Salzsäure in der Kälte verseifen. Nach mehrtägigem Stehen wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und der Rückstand mit Äther ausgezogen, dessen Rückstand allmählich krystallin wurde. Imkrystallisieren wurde die Trimethyldioxyglutarsäure rein erhalten, ihr war gleichzeitig das Lakton der Säure entstanden.

Man versetzt Phenylhydrazin mit überschüssiger Blausäure und läßt es gelöst, zutropfen, so erhält man nach MILLER und PLÖCHL<sup>3</sup> die Verbindung nach der Formel



Wenn man es mit wenig konzentrierter Salzsäure zusammen, so löst es sich auf. Nach einiger Zeit tritt Salmiakabscheidung ein, und wenn man mit Wasser, so findet bedeutende Harzabscheidung statt. Das Öl wird abgegossen und einige Tage stehen gelassen, dann wird der entstehende Niederschlag filtriert und mit Äther ausgeäthert. Auf diese Weise wurde eine geringe Menge eines aus Äther in Krystallen erhaltenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an demselben sehr geringe. Bessere Ausbeute wurde erhalten, als das salzsaure Nitril mit konzentrierter Salzsäure angerührt wurde, bis es

zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte und dann noch etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt ward, worauf nach 2—3 Stunden die Verseifung vollendet ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst und die filtrierte Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Zuerst nimmt der Äther eine ölige Masse auf, welche nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ist sie zum größten Teil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Äther ein in Blättchen krystallisierendes Produkt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren und vorsichtiges Waschen mit Äther gereinigt werden kann. Es zeigt keine saure Reaktion, auch löst es sich schwer in Natronlauge, und so ist hier wahrscheinlich das Laktam der zu erwartenden Säure von der Formel



entstanden.

Nach E. und O. FISCHER<sup>1</sup> bietet die Verseifung des Triphenylacetonitrils  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CN}$  ziemliche Schwierigkeiten. Durch alkoholische Kalilauge sollte es auch bei längerem Kochen nach ihnen nur spurenweise verseift werden, und statt dessen sich in einen anderen in Nadeln krystallisierenden Körper verwandeln, der ein polymeres Nitril (?) zu sein schien (siehe aber Seite 1176). Dagegen gelang ihnen die Verseifung durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220°. Auf Wasserzusatz fällt aus der essigsäuren Lösung ein Gemenge von Säure und unverändertem Nitril, das mit Alkali extrahiert wird. Ansäuern des Filtrats und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Eisessig liefert reine Triphenylessigsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{COOH}$ . Man kann sie also auch in offenen Gefäßen auf dem Umwege über das Amid erhalten.

GRAEFF<sup>2</sup> versuchte anfänglich, Nitronaphtonitrile mit wässriger oder alkoholischer Salzsäure zu verseifen; da jedoch die Nitrogruppen angegriffen wurden, bediente er sich hernach mit bestem Erfolge rauchender, bei 0° gesättigter Salzsäure, mit der er die Nitrile im Einschlussrohr 5 Stunden auf 150—160° erhitzte.

#### d) Schwefelsäure.

Auch mit Schwefelsäure lassen sich Cyanide sehr gut verseifen. Zu bedenken ist dabei, daß aromatische Körper gleichzeitig Sulfosäuren liefern können. Andererseits kann man mit ihr in Gegenwart von Alkohol das Cyanid durch eine Doppelreaktion sogleich in den Ester der zugehörigen Karbonsäure überführen, wie schon erwähnt wurde.

Wie Seite 1179 mitgeteilt ist, erhielten BAMBERGER und PHILIPP die  $\alpha$ -Naphthoesäure aus dem  $\alpha$ -Naphtonitril nach dem umständlichen Verfahren, daß sie das Nitril mit alkoholischer Natronlauge im Rohr auf 160° erhitzen. SCHODER behielt diese Darstellungsweise bei, da er beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig keine günstige Ausbeute erzielen konnte. Aber die von BESEMFELDER<sup>3</sup> zur Verseifung des  $\beta$ -Naphtonitrils gegebene Vorschrift, Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig, läßt sich trotzdem auf das  $\alpha$ -Naphtonitril übertragen, so daß auch

<sup>1</sup> Ann. 194. 261. — <sup>2</sup> B. 16. 2249. — <sup>3</sup> Ann. 266. 187 und B. 31. 1598

leicht und glatt gewonnen werden kann, und er führte so  
 il durch zwölfstündiges Erhitzen im Ölbad quantitativ in  
 r.

RYSEN<sup>1</sup> verseiften Dinitrotolunitril, indem sie es so lange  
 an Schwefelsäure, die aus 2 Teilen Hydrat und 1 Teil  
 r, kochten, bis das anfangs als Nitril oben aufschwimmende  
 l.

; von Phenyllessigsäure werden nach STÄDEL<sup>2</sup> 100 g Benzyl-  
 iner Mischung aus drei Volumen Schwefelsäure und zwei  
 ermischt und in einem mit weitem Abzugsrohr versehenen  
 freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine an der Bildung  
 en erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird nun-  
 wenigen Sekunden steigert sich die Reaktion bis zu stür-  
 die ganze Masse gerät in starkes Sieden und stößt reich-  
 Läßt man diese Dämpfe entweichen, so hatte man ca.  
 bst in einem sehr langen Kühler sind dieselben nicht zu  
 rden daher in kaltes Wasser geleitet, das sie vollständig  
 an sich der auf Seite 311 abgebildeten Absorptionsflaschen  
 ndem die erste heftige Reaktion, welche etwa 20 Sekunden  
 wird noch ungefähr 2—3 Minuten lang mit der Flamme er-  
 en, ob eine weitere Reaktion eintritt, was stets der Fall  
 im ersten Erwärmen die Flamme zu früh entfernt hat.  
 die Masse erkalten. Alsdann wird sie mit Wasser ver-  
 enyllessigsäure

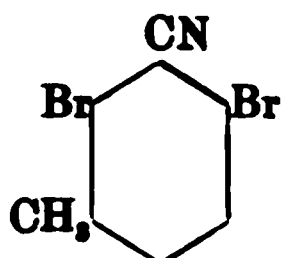


it kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit. Aus den  
 n scheidet sich in der Regel auch noch eine kleine Menge  
 er Phenyllessigsäure aus, eine grössere Menge kann ihnen  
 mit Äther entzogen werden. Die so gewonnene Säure  
 e Mengen von Phenylacetamid, da bei einem Versuche  
 er Phenyllessigsäure nur 15 g von letzterem erhalten  
 h für das Gelingen ist, daß die Reaktion der Schwefel-  
 enzylcyanid recht heftig sei. Erhitzt man anfänglich  
 nicht hoch genug, so verläuft sie langsam, und es tritt  
 Erhitzen eine zweite Reaktion ein, aber dann hat sich  
 nylacetamid gebildet. Die bei der ersten heftigen Reaktion  
 pfe sind fast nur Benzylcyanid, das sich im vorgelegten  
 Öl ausscheidet.

ng von Amidonaphtonitrilen<sup>3</sup> in die entsprechenden Karbon-  
 enfalls am besten durch Kochen von ca. 10 Teilen einer  
 wefelsäure. Gegen Ende der Operation beginnt bei An-  
 -, der  $\alpha_1\beta_3$ - und der  $\beta_1\beta_3$ -Amidonaphtonitrile die Aus-  
 wer löslichen Sulfats der Amidonaphtoesäuren, die durch  
 kühlen vervollständigt wird. Durch Auflösen in Soda und  
 ure werden daraus die freien Karbonsäuren erhalten. Das  
 Verbindung ist leicht löslich. Deshalb versetzt man die

1. — <sup>2</sup> B. 19. 1951. <sup>3</sup> D. R. P. 92995.

Schwefelsäure vollkommen gelöst, doch ist es dabei erst in Amid  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  übergegangen. Er vermag noch bei  $160-170^\circ$  diese Schwefelsäure das zu versetzen, erst bei  $220-230^\circ$  findet die Weiterverseifung in sehr schlechter Ausbeute statt. Diese erreicht aber  $40-45\%$ , konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr ebenfalls auf bei der Verseifung des Dibromtolunitrils



die Ausbeute auf  $75\%$  steigern, als sie das Nitril zuerst in konzentrierter Schwefelsäure ins Amid überführten, und das Einschlußrohr mit konzentrierter Schwefelsäure auf  $240^\circ$  erhitzten. Die modifizierte BOUVEAULT'sche Methode wird zu empfehlen sein.

Im folgenden die Verseifung:

a) Von folgenden Estern.

ester S. 1167.	Dihydroxyanhydroekgoninmethylester
ester S. 1160.	S. 1153.
ol S. 1169.	Dimethylbrenzkatechinsulfosäure S. 1161.
	Dimethylmalonester S. 1162.
8.	Dinitrobenzyl-diessigester S. 1168.
	Dinitroximtsäureester S. 1150.
	Ekgoninmethylester S. 1156.
thylester S. 1159.	Essigester S. 1156. 1166. 1167. 1171.
er S. 1161.	Essigsäureglykolester S. 1152.
ester S. 1170.	
1157.	Fette S. 1152. 1156. 1158. 1161. 1170.
	Guajakol S. 1159. 1171.
	Hexahydroanthranilsäureester S. 1153.
ure S. 1159.	Hexahydrodimethylamidobenzoester S. 1153.
56. 1171.	Hexamethylentetrakarbonsäureester S. 1169.
S. 1161. 1173.	
r S. 1168.	Indoxylsäureester S. 1161.
	Isoamylmalonester S. 1162.
5.	
S. 1170.	Kampfersäureester S. 1151.
1151.	
63.	Methyljodid S. 1153.
	Methysticinsäureester S. 1160.
	Milchsäureäthylester S. 1167.
S. 1159.	
in S. 1169.	Nikotinsäureester S. 1157.
	Nitroacetyl-anthranilsäureester S. 1168.
	Nitrobenzylacetat S. 1155.
ureester S. 1162.	Nitrobenzylbenzoat S. 1169.
hoden. 8. Aufl.	

*Nitrobenzylchlorid* S. 1154.  
*Nitrophenetol* S. 1172.  
*Nitroximtsäureester* S. 1149. 1171.  
  
*Oxynaphtösäureester* S. 1151.  
  
*Phenylbenzylmalonester* S. 1163.  
*Phenylmethylnalonester* S. 1163.  
*Phtalsäureester* S. 1171.  
*Pyrazolindikarbonsäureester* S. 1162.  
  
*Salicylglykolsäureester* S. 1160. 1169. 1170.  
*Salicylsäuremethylester* S. 1167. 1171.

*Salicylsäurephenylester* S. 1165.  
  
*Tetramethylbernsteinsäureester* S. 1166.  
1169.  
*Traubenzuckerbenzoat* S. 1165.  
  
*Veratrolsulfosäure* S. 1160.  
  
*Walrat* S. 1165.  
*Wollfett* S. 1165.  
  
*Zimtsäureester* S. 1171.

b) Von folgenden Cyaniden.

*Acetophenoncyanhydrin* S. 1180.  
*Amidonaphtonitril* S. 1183.  
  
*Benzoylcyanid* S. 1181.  
*Benzylecyanid* S. 1183.  
  
*Cyanmesitylen* S. 1173.  
*Cyanpropionsäure* S. 1178.  
*Cyanpyren* S. 1179.  
  
*Dibromtolunitril* S. 1185.  
*Dicyannaphtalin* S. 1179.  
*Dinitrocyandibenzyl* S. 1179.  
*Dinitroisodurylsäurenitril* S. 1175.  
*Dinitrotolunitril* S. 1183.  
  
*Isodurylsäurenitril* S. 1175.  
  
*Joddimethylbenzonitril* S. 1178.

*Mesitylendikarbonsäurenitril* S. 1175.  
  
*Naphtonitril* S. 1179. 1182.  
*Nitrobromtolunitril* S. 1184.  
*Nitrodurolkarbonsäurenitril* S. 1175.  
*Nitroisodurylsäurenitril* S. 1175.  
*Nitronaphtonitril* S. 1182.  
  
*Pentamethylbenzonitril* S. 1174.  
*Phenylcyanpropionsäure* S. 1178.  
*Phenylglycinkarbonsäurenitril* S. 1184.  
  
*Tetramethylbenzonitril* S. 1174.  
*Tolunitril* S. 1177.  
*Tricyandibenzyl* S. 1180.  
*Trimethyldioxyglutarsäurenitril* S. 1181.  
*Triphenylacetunitril* S. 1176. 1177. 1182.

## Über Elementaranalyse, sowie Nachweis und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in Kohlenstoff- verbindungen und das Veraschen organisierter Stoffe.

*Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten.*

A. Trocknen und Mischen der Substanzen.

B. Verbrennen der Substanz.

a) Auffangen des Wassers und der Kohlensäure.

b) Beschaffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats.

*Bestimmung des Wasserstoffs allein.*

*Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.*

*Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.*

stickstoffhaltiger Körper.  
 alogenhaltiger Körper.  
 chwefelhaltiger Körper.  
 ierung der Kohlensäure oder Stickstoffentwicklung bei Elementar-

ohlenstoffs auf nassem Wege.

tickstoffs.

itativ.

titativ.

lethode von Dumas.

1 Gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs und Wasserstoffs.

lethode von Kjeldahl.

1 Gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs.

lethode von Will-Varrentrapp.

Halogene und des Schwefels.

titativ.

alogenbestimmungen.

chwefelbestimmungen.

ntitativ.

alpetersäure-Verfahren.

atriumsuperoxyd-Verfahren.

kalk-Verfahren zur Bestimmung der Halogene.

Eisenoxyd-Verfahren zur Bestimmung der Halogene.

Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.

isierter Stoffe.

**yse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrenn-  
 , welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauer-  
 stoff enthalten.**

emeine Verfahren bei Ausführung von Elementaranalysen im  
 ofen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist,  
 asrohre oder in manchen Fällen im Bajonettrohr zu verbrennen,  
 von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten,  
 noch nicht völlig entschiedene Fragen. Sicher ist, daß man mit  
 oden, schneller mit der zweiten, zum gleichen Ziele gelangt, und  
 i meisten Fällen die Vorteile der einen im ganzen so wenig die  
 i überwiegen, daß die eine Aussicht hätte, die andere völlig zu

1 zeitraubende Elementaranalyse durch momentane Verbrennung  
 12 im komprimierten Sauerstoff in der Bombe zu ersetzen, hat  
 ; recht zum Resultat geführt, so wundervoll die Methode auch zu  
 n Versuchen aller Art sowie zur Bestimmung des Heizwertes von  
 ialien u. s. w. ist. BERTHELOT, von dem das ursprüngliche  
 ierrührt, sagt darüber in einer seiner neuesten Mitteilungen,<sup>1</sup> daß  
 ur die Bestimmung des Kohlenstoffs auf diesem Wege einfach ist  
 Resultate giebt. Die Bestimmung des Wasserstoffs sowie aller  
 vorkommenden Bestandteile, wie Stickstoff u. s. w., gestaltet sich  
 sehr schwierig. Weiteres darüber haben auch HEMPEL<sup>2</sup> sowie



igt man diese in titrierten Lösungen auf, oder bestimmt sie h.

gepulverte Verbindungen für die Analyse mit Kupferoxyd oder mischen, so nimmt man nach THÖRNER das Schütteln in en Rohre vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm d zugeschmolzen und oben so stark verengt, daß es bequem rungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte Sub- liesem Falle in einem Glasrohr abgewogen, welches sich leicht r schieben läßt. In letzteres wird zunächst eine einige Centi- nicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem er Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, worauf es en Kork verschlossen und kräftig geschüttelt wird. Sein In- uf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd at enthält, ausgeleert, und das Mischrohr noch einige Male unter gespült.

### B. Verbrennen der Substanz.

hat LAVOISIER 1781 die Zusammensetzung organischer Körper en mittels Sauerstoffs zu bestimmen gesucht. Dabei benutzte oxyd oder Mennige als Sauerstoffabgeber. 1810 führten GAY- HENARD Elementaranalysen so aus, daß sie die Substanzen genen Menge Kaliumchlorat verbrannten und im entstandenen 1 Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt bestimmten. Der fehlende ste zur Bildung von Wasser gedient haben, das auf diesem bestimmt wurde.

Verwendung des Kupferoxyds rührt von GAY-LUSSAC her. Er erst im Jahre 1815. Das Kupferoxyd für metalloidfrie Sub- leichromat für Verbindungen mit Gehalt an diesen sind bisher atin,<sup>1</sup> Manganoxyd<sup>2</sup> u. s. w. so wenig, wie das Glasrohr durch zu verdrängen gewesen. Dabei sind die hygroskopischen Eigen- upferoxyds ziemlich bedeutend, so daß man gut thut, es wo- in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Blei, dessen le Kraft außerdem nicht geringer<sup>3</sup> ist, hält nach RITTHAUSEN<sup>4</sup> 1 an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen om verbrannt werden kann. (LIEBIG<sup>5</sup> hatte zuerst eine Mischung em Blei und chromsaurem Kalium empfohlen.)

Verbrennungen erhält man, wie LIEBIG<sup>6</sup> sich ausspricht, auch freien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist entlich schwierig und war damals nach ihm noch keinem ge- lche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich

eine bekannte Erfahrung, daß die in gewöhnlicher Art aus- antaranalysen sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff

7. — <sup>2</sup> B. 21. 8173. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 1. 81. 184.

2. 25. 141. — <sup>5</sup> Anleitg. zur Anal. organ. Körper Seite 32. 259.

geleitet, welche letzteren jetzt eine Gewichtszunahme von

t darauf hingewiesen, daß, wenn man zur Verbindung des es mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe n das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten tzt deshalb entweder Glas- oder dünne Bleiröhren. Doch , allgemeinen so, daß man die durch die Kautschukschläuche Vorlegeapparate innerhalb derselben aneinander stoßen läßt, lufs eliminiert ist.

rm der Chlorcalciumröhren ist kaum etwas zu sagen. Statt gen meist noch üblichen Platindrahts kann man sich ohne eines Aluminiumdrahtes bedienen.

iapparaten ist seit den Zeiten, wo LIEBIG<sup>2</sup> zuerst eine be- : sie angab, recht viel herumprobiert worden, namentlich um machen. Aber ihren Hauptzweck, die sichere Absorption hlendioxyds, erfüllen sie trotzdem noch er. Die Thatsache z. B., daß trotz die Verbrennung gewisser organischer B. mancher Nitrokörper so schnell ver- dessen die Kohlensäure nicht vollständig parat zurückgehalten wird, veranlaßte n Anschluß an den LIEBIGSchen von ierten Kaliapparat weiter so abzuändern, ei Absorptionsgefäßen drei bewegliche it werden. Sie halten 5—10 Gasblasen zu einer größeren Blase vereinigen, is nächste Absorptionsgefäß übergehen.

as Gas wesentlich länger mit der Kalilauge in Berührung, esentlich kürzerer Verbren- der Apparat, den WARM- ILITZ, Berlin, liefern, gut senzahlen.

, die Apparate bequemer allen zu können, hat schon 1 geführt, ihnen Cylinder- Ihre neueste Gestaltung, GERHARDT in Bonn zu gt folgende zierliche Bauart, icht ohne Füllung nur 20

Hier sind in einem cylin- vier ein wenig abgeplattete t, von denen 3 je 1 haken- Röhrchen enthalten, während s Schutz dienen soll. Die Lauge wird in den äußeren und die Verbrennungsgase treten ebenfalls zuerst in ihn ein.

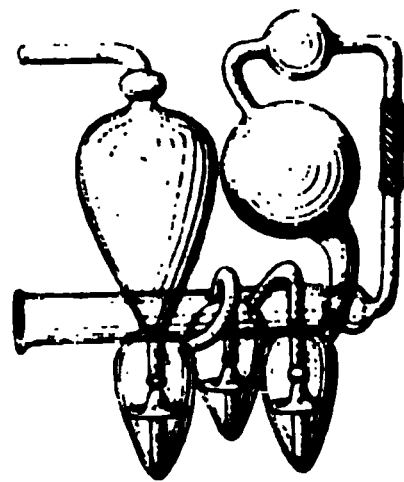


Fig. 116. Kaliapparat nach WETZEL.

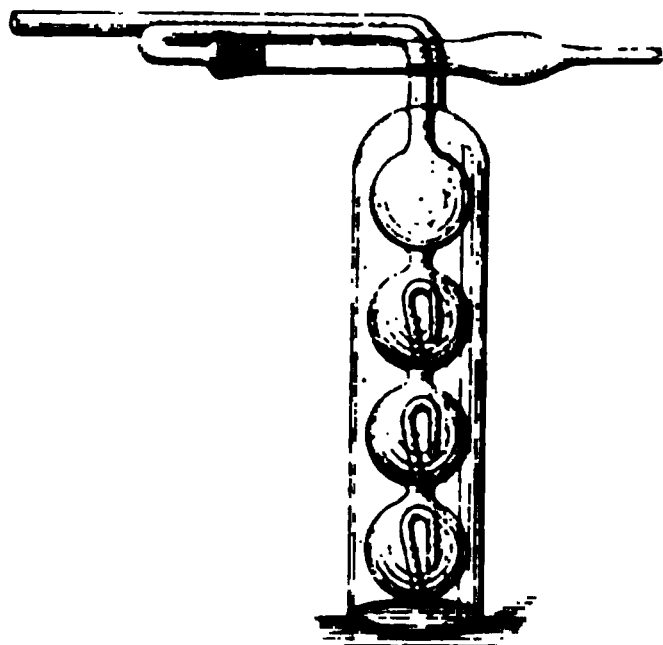


Fig. 117. Kaliapparat nach GERHARDT.

en, indem man das Rohr evakuiert, und durch ein Zwischen-  
eter konstatiert, ob das Vakuum längere Zeit erhalten  
gebrauch des Natronkalkrohres bei der Elementaranalyse  
untere Hälfte der Glasstopfen eingefettet, damit kein Fett  
er den oberen Rand des Apparates hinausdringt. Es  
Natronkalkrohr womöglich nach jeder, mindestens nach  
rennung neu zu füllen.

ffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats.

pflegt man bei metalloidfremen, Bleichromat muß man bei  
substanzen anwenden, weil nur letzteres die Metalloide inner-  
nungsrohres bindet. Doch kommen Fälle vor, in denen  
genügend oxydierend wirkt, während Bleichromat sich auch  
folg gebrauchen läßt.

t z. B. an, daß HOLT und BARUCH beim Verbrennen von  
r 3—4% Kohlenstoff zu wenig fanden, und er das Gleiche  
nge er mit Kupferoxyd arbeitete. Als er aber Bleichromat  
er mit der Theorie stimmende Zahlen. Auch dem Ver-  
nes zugestossen.

welche leicht Kohlenoxyd ausgeben, müssen mit besonders  
dschicht verbrannt werden, sonst fallen die Resultate bis  
aus.

WARREN bietet das Bleichromat in der Elementaranalyse  
daß es nicht wie das Kupferoxyd vor der Einführung der  
beliebig starkes Glühen von Feuchtigkeit befreit werden kann.  
gesteigerter Temperatur schmilzt, ist nicht ausgeschlossen, daß  
über dieses Material hinweg unverbrannt die Verbrennungs-  
Ebenso ist ein Mischen der zu verbrennenden Substanz<sup>4</sup> mit  
nicht vorteilhaft, wenn man sich nachträglich durch den Augen-  
n will, daß kein Kohlenstoff unverbrannt geblieben ist. Ganz  
t es, wenn man Wert darauf legt, die Asche der verbrannten  
alten. Weiter gestattet die übliche Art der Anwendung von  
st nur eine einmalige Verwendung der Verbrennungsröhre.  
nun die Übelstände zu umgehen, indem er durch Mengen  
ausgeglühtem Asbest mit dem fein gepulverten Bleichromat  
tellt, das hernach beim Glühen nicht schmilzt, und empfiehlt  
kung der Verbrennungsröhre.

st die eine Öffnung der ca. 80 cm langen Glasröhre mit einem  
gt dann eine gut zusammengepresste Asbestschicht von 8 cm  
folgen ein Kupferdrahtnetzcyylinder von 2,5 cm Länge 20 cm  
feroxyd, wiederum ein Kupferdrahtnetzcyylinder von 2,5 cm,  
yd gut abschließt, und ein loser Asbestpropfen, 0,5 cm lang.  
ich ein Stopfen von lose aufgerolltem Silberdrahtnetz, 2,5 cm  
cm lange Schicht der Mischung von Bleichromat mit Asbest.  
Silberdrahtnetz schließt das ganze von dem einzuführenden

2. 48. 338. — <sup>3</sup> *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 111. II b. 43. —  
17 und B. 25. 408. — <sup>4</sup> *Z. A.* 35. 214. — <sup>5</sup> *Ch. N.* 71. 148.

Platin- bzw. Porzellanschiffchen ab. Diese sollen einen Raum von 10 cm beanspruchen. Dahinter kommt schliesslich wieder ein Stopfen aus Silberdrahtnetz von 10 cm Länge. Vor der Verbrennung glüht man die Röhre in üblicher Weise unter Durchleiten eines trockenen kohlensäurefreien Luftstroms aus, und zwar erhitzt man zunächst die Kupferspiralen und das Kupferoxyd, dann das Bleichromat und die Stopfen aus Silberdrahtnetz. Nachdem der Inhalt der Röhre etwa 1 Stunde im Glühen erhalten ist, bringt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz und den 10 cm langen Cylinder aus Silberdrahtnetz ein und vollzieht die Verbrennung unter Durchleiten von Luft bzw. Sauerstoff in üblicher Weise. Das so beschickte Verbrennungsrohr kann ohne weiteres zu mehreren Operationen dienen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen (siehe weiterhin) muß man den ersten Kupferdrahtnetzcyylinder zur Zersetzung der Stickoxyde möglichst unoxydiert lassen, bzw. entfernt man einen Teil der vordersten Asbestschicht und ersetzt sie durch blankes Kupfer. Ist die zu verbrennende Substanz stark chlorhaltig (siehe ebenfalls weiterhin), so ersetzt man die 20 cm lange Schicht Kupferoxyd zweckmässig durch die Asbestbleichchromatmischung.

### Bestimmung von Wasserstoff allein.

Bei Untersuchung organischer Basen stellte sich für TREADWELL<sup>1</sup> die Notwendigkeit sehr genauer Wasserstoffbestimmungen heraus, indem die gewöhnliche Form der Analyse nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Obwohl nämlich der Unterschied in der prozentischen Wasserstoffmenge der beiden um ein Wasserstoffatom differierenden in Betracht kommenden Formeln für die Base so bedeutend war, nämlich 1,08 %, daß an einen analytischen Fehler — also ein Zuniedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als 1 % — kaum gedacht werden konnte, erschien ihm das Verschwinden von einem Wasserstoffatom im Verhältnis zur Bildungsgleichung der von ihm untersuchten Base doch so auffallend, daß er die Zusammensetzung noch auf einem besonderen Wege kontrollierte. Zu diesem Zwecke wurde in einem mit äußerster Sorgfalt unter Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit angestellten Versuche eine sehr große Menge, nämlich 0,8140 g der Substanz in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen in einem langsamen Strome aufs peinlichste getrockneter Kohlensäure verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Vor und nach der Verbrennung liefs er den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlensäurestroms (2 Blasen per Sekunde im Gang und überzeugte sich durch das fast absolute Konstantbleiben des Gewichtes eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, daß die Kohlensäure und der Apparat wasserfrei waren. Die Zunahme des Kontrollchlorcalciumrohrs betrug nämlich während einer Stunde vor dem Versuch nur ein Dezimilligramm, und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel.

Später führten MEYER und HARTMANN,<sup>2</sup> als es sich bei einer anderen Base ebenfalls um eine völlig scharfe Wasserstoffbestimmung handelte, unter Anwendung von 0,8622 g Substanz die Bestimmung auf dem gleichen Wege mit bestem Erfolge aus. Der Wasserstoffgehalt dieser Base betrug nur 1,69 %.

<sup>1</sup> B. 14. 1465. — <sup>2</sup> B. 27. 428.

### Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.

leichtflüchtigen Substanzen wird man etwa wie DOBRINER<sup>1</sup> verfahren. Analyse des Methylpropyläthers, Siedepunkt 38,9, eine Glasröhre um, und zog sie an beiden Enden zu Spitzen aus. Der mittlere Teil der Röhre war in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Die Spitze der Röhre zugeschmolzen war, wurde das Röhrchen mit der nötigen Menge Substanz gefüllt und alsdann auch das hintere Ende zugeschmolzen. Der kürzere Teil des Rohres wurde luftdicht mit Gummistopfen geführt und mit diesem das hintere Ende des Rohres verschlossen. Nachdem ein genügender Teil des Rohres zum Glühen gebracht war, ward durch vorsichtiges Neigen der Röhre die flüchtige Substanz in das Verbrennungsrohr befördert. Die Verbrennung ging in gewöhnlicher Weise vor sich. Nachdem sie so weit gediehen war, wurde ein Gummischlauch über den längeren Teil des Rohres gezogen und derselbe mit der Sauerstoffzuleitung verbunden. Nach dem Abkühlen der Spitze der Glasröhre innerhalb des Schlauches konnte die Verbrennung durch Zuführung von Sauerstoff und Luft in der gewöhnlichen Weise beendet werden.

### Verbrennung schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und anderen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.

Explosive Körper zu verbrennen, so muß man sie mit so viel Sand oder Asche w. zu mischen suchen, daß die explosive Kraft dadurch bis zu einem Grade herabgedrückt wird.

Explosive Körper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, daß ihre Verbrennung selbst im Sauerstoffstrome nicht vollständig gelingt, so kommt man zu dem Ziele, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der nöthigen Menge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder Asche bedeckt hatte.

Schwer verbrennliche Körper lassen sich auch oft mit einem Gemisch von Sand und Kaliumpyrochromat verbrennen. Doch stellt man sich nach KASTROVICH<sup>3</sup> besser durch Fällen von reinem neutralem Kaliumquecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach Auswaschen und schließlichem Glühen im Porzellantiegel sehr fein zerrieben und mit Chromoxyd zurückkläst, worauf man mit einem Überschuss der organischen Substanz vermischt, deren Verbrennung dadurch erleichtert werden soll.

Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese Base als auch Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung des Rückhaltes der Base muß man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumpyrochromat, schließlichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und die Base aus den Alkalien austreibt.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigen manche Eiweißstoffe. Während z. B. die Kleberproteinstoffe der Bestimmung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes nach der üblichen Methode keine Schwierigkeiten bereiten, liegt dies nach RITTHAUSEN<sup>3</sup> bei anderen Eiweißstoffen und den verschiedenen Formen des Pflanzen-Caseins anders. Da diese namhafte Mengen Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthalten, so bleibt ein Rest an Kohle zurück, welcher von diesen Substanzen durchdrungen oder inkrustiert, selbst bei starker Glühhitze und im Sauerstoffstrome nur sehr schwierig, langsam und unvollständig verbrennt. Um diese und weitere durch das starke Aufblähen der Stoffe während der Verbrennung hervorgerufenen Übelstände zu vermeiden, sucht er durch Beimischung feuerbeständiger und unveränderlicher Substanzen die Verbrennlichkeit dieser Körper in befriedigender Weise zu erreichen. Als brauchbares Mittel erweist sich der phosphorsaure Kalk.

Eine frisch ausgeglühte Menge von völlig reinem phosphorsaurem Kalk wird noch heiß in ein Platinschiffchen lose eingeschüttet (ca. 0,3—0,5 g), dies rasch in ein Glasröhrchen mit gut schließendem Stopfen geschoben und das Ganze nach dem Erkalten des Schiffchens gewogen, auf das Kalksalz schüttet man danach die getrocknete fein gepulverte Proteinsubstanz, deren Gewicht durch abermaliges Wägen bestimmt wird. Man mischt dann im Schiffchen selbst Substanz und phosphorsauren Kalk mittels eines Platindrahtes und ermittelt durch nochmaliges Wägen die Menge des inzwischen angezogenen Wassers, um es bei der Analyse in Rechnung zu bringen. In dieser Mischung verbrennen Eiweiß und Casein, ohne zu schmelzen und zu schäumen, leicht und vollständig, so daß bei gut geleiteter Operation ein völlig weißer kohlefreier Rückstand, dessen Gewichtszunahme gleichzeitig die Asche der Substanz sehr genau angiebt, bleibt. In einzelnen Fällen bleiben aber trotz dieser Vorsicht Reste von Kohle zurück. Diese konnten indess leicht und genau dadurch bestimmt werden, daß man den Glührückstand im Schiffchen rasch in einen kleinen Platintiegel schüttete, wog, dann glühte, bis die Kohle völlig verbrannt war und hernach den Gewichtsverlust bestimmte, der jedoch immer nur 0,5 bis höchstens 2 Milligramm betrug und als Kohle berechnet wurde.

### Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

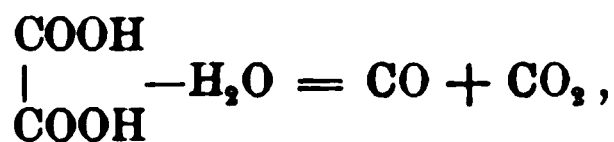
Stickstoffhaltige Körper verlangen bei der Elementaranalyse besondere Einrichtungen, weil vermieden werden muß, daß außer dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch der Stickstoff im oxydierten Zustande entweicht, und in Form etwa von salpetriger Säure von der Kalilauge bzw. dem Natronkalk zurückgehalten wird.

Als Mittel zur Wiederzerlegung der entstandenen Stickstoffsauerstoffverbindungen dienen metallisches Kupfer oder Silber, die man vor Beginn der Analyse in den vorderen Teil des Rohres gebracht hat, und hier erhitzt. Sie zerlegen die übergeleiteten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs so, daß wieder reiner Stickstoff entsteht, der die vorgelegten Absorptionsapparate gewichtsanalytisch nicht zu beeinflussen vermag.

<sup>1</sup> Eiweißkörper der Getreidearten u. s. w. Bonn 1872, Seite 242.



ches Silber benutzt man ein zusammengerolltes Silberblech, Verbrennungsröhr bequem hineingeschoben werden kann. Die Röhre flegt man aus Kupferdrahtnetz herzustellen. Beide müssen frei von kohlenstoffhaltigen Substanzen und trocken sein. Silberspiralen erreicht man dieses durch Ausglühen allein. Silberspiralen müssen ebenfalls ausgeglüht werden, sind dann aber oben oxydiert. Ihre infolgedessen nötige nachträgliche Wiedermetall erfolgt bei weitem am besten durch Erhitzen in einem Kohlenoxydgas. Man bringt hierzu eine Anzahl solcher oxydierten Verbrennungsröhre, erhitzt sie im Verbrennungsofen und leitet Kohlenoxydgas über. Dieses entwickelt man durch Erhitzen von Oxal- oder oxaligsaurem Ammonium. Es entsteht hierbei gemischt mit



Kohlensäure die Reduktion in keiner Weise, so daß diese Methode nicht unbequemer als die im Wasserstoffstrom ist. Aber sie ist weit weniger zu empfehlen, weil Wasserstoff an metallischem

Nach SCHWARZ<sup>1</sup> ist es deshalb sogar nötig, mit Wasserstoffkupferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas erhitzt werden sie wieder wasserstofffrei. Das gleiche kann man auch ohne diese erneute Wiederoxydation dadurch erreichen, daß man Kohlenoxydgas nach beendeter Reduktion durch Kohlensäure verdrängt, welche eine Weile auf das heiße reduzierte Metall wirken läßt.

Die Methode einer Kupfer- über eine Silberspirale geht z. B. aus der Arbeit von ZINCKE und KEGEL<sup>2</sup> hervor, die beobachteten, daß beim Verbrennen von Dichlormalonsäureamid die vorgelegte Silberspirale zur Zersetzung von Salpetersäure nicht genügte, und daß infolgedessen der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden wurde.

Die Notwendigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen Stickstoffs wurde neuerdings von KLINGEMANN<sup>3</sup> wieder ausführlich dargelegt. Er bestimmt die Menge des gebildeten Stickoxyds und bei der Analyse bis zu 8,40% der angewandten Substanzmenge ge-

rade<sup>4</sup> fand, daß die Verbrennung der meisten Formazylverbindungen Sorgfalt erfordert. Wenn man nicht mit viel gepulvertem Kupfer und vor allem eine sehr lange Reduktionsspirale anwendet, so wird der Stickstoffgehalt 1—1½% zu hoch gefunden und in der Absorptionssäure nachweisbar. Da man ihm zufolge gut thut, die Probe möglichst sorgfältig im Mörser vorzunehmen, wird bei diesen Substanzen auch zu viel Wasserstoff gefunden.

KLINGEMANN und STEIGER<sup>5</sup> bei der Verbrennung von salpetersaurem Ammonium  $\text{NH}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  trotz der Vorlage von metallischem Kupfer fand den Stickstoffgehalt etwas zu hoch, den Stickstoffgehalt aber etwas zu niedrig. Sie prüften, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungs-

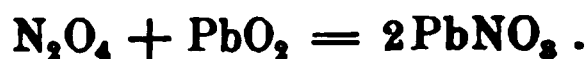
1. — <sup>2</sup> B. 23. 246. — <sup>3</sup> B. 22. 3064.

4. — <sup>5</sup> Z. 11. 49.



rohre austrete, bei einer Wiederholung der Verbrennung, unter Verzicht auf die Kohlenstoffbestimmung, an Stelle des Kaliapparates einen mit Eisenvitriol-lösung beschickten Kugelapparat vor. Sie konnten aber eine Farbenveränderung der Lösung, welche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs doch hervor-rufen müssen, nicht bemerken. Dagegen zeigte das in der Kugel des Chlorcalciumrohres kondensierte Wasser ziemlich stark saure Reaktion, was vielleicht auf einen sehr geringen Salpetersäuregehalt desselben hindeutete.

Auch mehrfach nitrierte Körper sind natürlich schwer zu verbrennen, zumal wenn sie gleichzeitig halogenhaltig sind. KOPFER<sup>1</sup> hat in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Elementaranalyse auch diesen Fall ausführlich in Betracht gezogen. Da er seine Verbrennungen im Sauerstoffstrom in Gegenwart von Platinasbest ausführte, hatte er infolge von dessen Kontaktwirkung ganz besonders unter auftretenden Stickstoffsauerstoffverbindungen zu leiden. Man ist aber, wie er bewiesen hat, im stande, sie völlig zu absorbieren, und zwar mittels nicht zu stark erhitzten Bleisuperoxyds.



Es bildet sich hier also aus ihnen salpetersaures Blei, während die Halogene in Form von Chlorblei gebunden bleiben. Das Prinzip der Methode ist somit dem vorangehenden vollständig entgegengesetzt. Während dort die Stickstoffsauerstoffverbindungen wieder zu Stickstoff reduziert werden, werden sie hier zur Salpetersäure weiter oxydiert. Hierzu ist zu bemerken, daß Bleisuperoxyd eine ziemlich hygroskopische Substanz ist, welche einmal absorbiertes Wasser nur schwer entweichen läßt. Weiter muß das Superoxyd durchaus frei von Bleioxyd sein, denn dieses absorbiert bei höherer Temperatur Kohlensäure, so daß hierdurch die Analyse ein bedeutendes Manko an ihr ergibt. Zur Ausschließung dieser Fehlerquelle ist das Bleisuperoxyd daher in der Röhre mindestens eine Stunde bei erhöhter Temperatur mit Kohlensäure zu behandeln, die hernach wieder durch Luft verdrängt werden muß. Die beste Temperatur für die vom Superoxyd verlangte Absorptionswirkung für Stickstoffsauerstoffverbindungen liegt bei 150—180°, und deshalb empfiehlt es sich, den das Bleisuperoxyd enthaltenden Teil der Röhre aus dem eigentlichen Verbrennungsofen herausragen zu lassen, und ihn durch einen geeigneten Trockenschrank auf dieser Temperatur zu erhalten.<sup>2</sup> Aus einer Analyse des gewiß nicht leicht mit Sicherheit zu analysierenden Dinitrotrichlortoluols  $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$  durch KOPFER, wobei er an Kohlenstoff statt 29,42%, 29,37% und an Wasserstoff statt 1,02%, 1,03% erhielt, sehen wir, welche vorzügliche Resultate die Methode liefert.

### Elementaranalyse halogenhaltiger Körper.

Halogenhaltige Substanzen müssen mit Bleichromat (siehe hierüber Näheres Seite 1193) verbrannt werden, weil Kupferoxyd Veranlassung zur Entstehung von leichtflüchtigen Kupferhalogenüren giebt.

Zur völligen Bindung der Halogene innerhalb des Verbrennungsrohres ist die Vorlage einer Silberspirale nötig. Vorgelegte Kupferspiralen erfüllen

<sup>1</sup> Z. A. 17. 35 (1878). — <sup>2</sup> Siehe auch B. 27. 2807.

weniger, weil das Kupferhalogen, wenn sie zu heiß werden,rohr sublimiert.

Verbrennung der Jodosobenzoesäure<sup>1</sup> erwies sich sogar die Vorüberspiralen notwendig, da sonst, selbst bei Anwendung einer Licht von Bleichromat, freies Jod übergang. Sind die Spiralen Gebrauch mit etwas Halogensilber bedeckt, so glüht man sie vom aus.

## Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper.

schwefelhaltige Körper müssen mit Bleichromat verbrannt werden. Die Bildung von schwefelsaurem Blei ist man dadurch vor dem Entweichen in Form von schwefliger Säure aus dem Rohr gesichert.

Man braucht jetzt noch eine Methode der Elementaranalyse anschließen, die selbstthätig arbeiten soll, so daß der sie Ausführende nicht in Anspruch genommen wird.

### Selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwicklung bei Elementaranalysen.

Die bisherige Elementaranalyse nötige ununterbrochene Beaufsichtigung hat DEIGLMAYR<sup>2</sup> in neuester Zeit durch eine selbstthätige Regulierung im Rohr auf das möglichste Mindestmaß zurückführen. Wir erwarten die weitere Durchbildung vielleicht zu allgemeiner Brauchbarkeit nicht ohne hier folgen. Ist doch auch MESSINGERS Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege erst nach jahrlanger Arbeit zu einer so gut wie neuen Methode geworden und zur Anerkennung gelangt.

Man braucht nicht mehr im Verbrennungssofen zu sitzen, um eine Gasflamme auszdrehen oder die Kohlensäurebläschen im Kaliapparat zu zählen, dürfte wohl, wie man leicht sagt, eine der uninteressantesten Beschäftigungen im Laboratorium. Deshalb hat er sich bemüht, ein einfaches Verfahren auszuarbeiten, bei dem der Verbrennungsprozess größtenteils ohne Beisein des Chemikers ablaufen lassen, wobei er vorausschickt, daß mit der Einschaltung seines Apparats von Dr. BENDER & Dr. HOBEIN, München, zu beziehen ist, keine neuen besonderen Vorrichtungen verbunden ist, sondern daß lediglich die Gasflammen trägt, durch einen Gummistopfen, der zweckmäßig vorher aufgedrückt worden ist, in zwei Teile geteilt wird, damit das Gas von beiden Seiten wie sonst üblich, nur von einer Seite — aus zugeführt werden kann. Man kann den Ofen nach Belieben mit oder ohne Einschaltung des „Ventils“ zu benutzen. Sein Apparat bezweckt nun, vermittelt einer feinen und erprobten Kapillare einerseits den Übertritt der Kohlensäure oder die Absorptionsapparate nur in dem zulässigen Tempo zu gestatten, damit die Gasflammen unterhalb der zu verbrennenden Substanz zum teilständigen Erlöschen zu bringen, womit die oft kaum zu verhindernde unvollständige Verbrennung beseitigt und die Anwesenheit des Chemikers

Kohlenstoffbestimmungen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Apparat eingeschaltet und besteht aus einem kommunizierenden Röhrenpaar, an dem ein Schenkel a ein Glasrohr angeschmolzen ist. Letzteres ist an einer Stelle dem in seinem oberen Teile erweiterten zweiten Schenkel c wird

Das durch den Regulator führt, und verfährt ähnlich wie oben. Die die mit Hilfe des Apparates gemacht wurden, ergaben z. B. folgendes während des Prozesses niemals ein Hahn des Gasofens auf- oder aus- und der Proceß teilweise während der Mittagszeit vollständig un- sich ging:

benzoin.	Ber. C 79,24		H 5,67	
	Gef. C 79,05	79,16	H 5,65	5,67
Weinsäure.	Ber. C 32,0		H 4,0	
	Gef. C 32,2		H 4,08	
Acetanilid.	Ber. N 10,37			
	Gef. N 10,45			

azen von nicht zu niederem Schmelzpunkte wird man erfahrungs- nung vollständig selbstthätig vor sich gehen lassen können. Hin- bei niedrig siedenden Flüssigkeiten die Methode, bei der ja gleich- iche Flammen entzündet werden, nicht so allgemein gebrauchen DEIGLMAYR versucht, Toluol zu verbrennen, wobei er erst dann ein be- tat erhielt, als er die Flammen, die vor der Substanz stehen, längere und nun langsam die nächsten Flammen entzündete. Doch soll haltung des Apparates in letzterem Falle grossen Vorteil bieten, da inken der Quecksilbersäule zu rechter Zeit auf die zu schnelle Ver- ssam gemacht wird, er gewissermaßen die Verbrennungsgeschwindig- stattet. Auch muß beachtet werden, daß bei sublimierenden Sub- gerweise stets eine starke Flamme am Ende des Rohres zu brennen nen Teil dieses Rohrstückes zur Verhinderung des Zurücksublimierens erdem ist es zweckmässig, die Substanz mit möglichst viel Kupferoxyd a einigermaßen Verteilung zu erzielen. Weiter ist ein Verbrennungs- ualität, also von Jenaer Glas, zu verwenden, da bei dem vorhandenen Aufblähen des Rohres eintreten könnte.

ache, daß die Ansichten über die Verbrennungsgeschwindigkeit hr verschieden sind, kann man dadurch Rechnung tragen, daß man r Kapillare einen Glashahn bringt. Damit ist dann die Möglich- e Grösse der Öffnung selbst zu wählen. Dieses bietet weiter den hätzenden Vorteil, daß man bei Stickstoffbestimmungen durch Ver- nung das Austreiben der Luft mittels Kohlensäure viel schneller vor n kann als bei Verwendung der Kapillare, die die Gasblasen nur ise durchläßt. Auch muß bei Gebrauch des anfangs erwähnten darauf geachtet werden, daß nicht durch unachtsame Handhabung ch Quecksilber z. B. verstopft wird, und aus den genannten Gründen hahn versehene, ebenfalls bei Dr. BENDER & Dr. HOBELN erhältliche ht vorzuziehen. de ermöglicht auch die gleichzeitige Ausführung mehrerer Ver- meinander.

### Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege.

sprechung der verschiedenen Ausführungsweisen der Elementar- wir im Vorangehenden schon auf Bestrebungen, diese für Ge- n rein banausische Thätigkeit möglichst abzukürzen. Der Er- ünfzig Jahren etwa, die man sich darum bemüht, kein bedeuten- nd wie sich DEIGLMAYRS neueste Versuche auf diesem Gebiete t abzuwarten.

die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs wenigstens in r zu flüchtigen und zu leicht sublimierenden Substanzen auf nzwischen von MESSINGER zu einer durchaus brauchbaren, weit

weniger Aufmerksamkeit als die Elementaranalyse erfordernden Methode ausgebildet worden. Die Möglichkeit der Durchführung allerschwierigster Oxydationen auf nassem Wege folgt aus den schon lange gemachten Angaben von ROGER,<sup>1</sup> denen zufolge ein Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure bei 180 bis 230°, sogar feingepulverten Diamant zu Kohlensäure verbrennt. 7 Jahre später beschrieb BRUNNER<sup>2</sup> ein Verfahren, mit Hilfe dessen es ihm mit der gleichen Mischung gelang, den Kohlenstoffgehalt organischer Substanzen als Kohlensäure zu bestimmen, ohne daß seine noch unvollkommene Methode allgemein durchzudringen vermochte. Auch MESSINGERS<sup>3</sup> zuerst angegebene Arbeitsweise entsprach noch nicht allen Anforderungen, indem von anderen und auch bald von ihm selbst<sup>4</sup> gefunden wurde, daß Substanzen vorkommen, bei denen nach seinem älteren Verfahren konstant 0,8—1 % zu wenig Kohlenstoff erhalten werden, also ein geringer Teil des Kohlenstoffs nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd bzw. in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Der Versuch, das abziehende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen mit Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte zu keinem Resultat, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat zur Bindung von Halogenen gemischt wird, streichen zu lassen, wobei man nun durch-

gehends gute Resultate erzielt. Eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird, genügt. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht sozusagen nie erneut zu werden, mag die Substanz außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Halogen enthalten.

Später hat FRITSCH,<sup>5</sup> auf dessen modifiziertes Verfahren wir (Seite 1218) ausführlich zurückkommen, folgende nähere Angaben hierüber gemacht. Das Verbrennungsrohr soll etwa 36 cm lang sein, und zwischen zwei Rollen von Kupferdrahtnetz eine etwa 20 cm lange Schicht eines Gemisches von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat enthalten. Das Rohr ruht in der durchbrochenen Rinne eines gabelförmigen eisernen Trägers, welcher an ein Stativ angeschraubt wird. Zum Schutze des Rohres wird die Rinne mit einem passend geschnittenen Stück Asbestpapier ausgekleidet, und damit das Rohr von den Flammgasen umspült werden kann, wird auf den

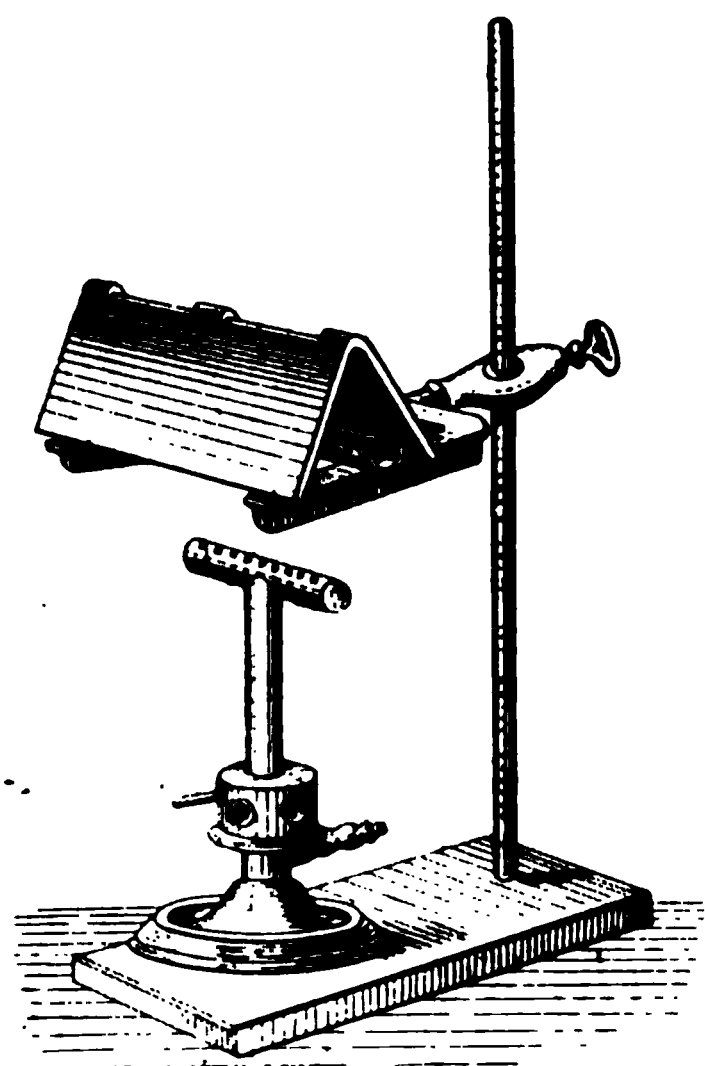


Fig. 120. Kleiner Verbrennungs-ofen nach FRITSCH.

gabelförmigen Träger ein innen mit Asbestpappe ausgekleidetes Schutzdach aufgesetzt. Zum Heizen empfiehlt er einen FINKENERSchen Brenner, welcher

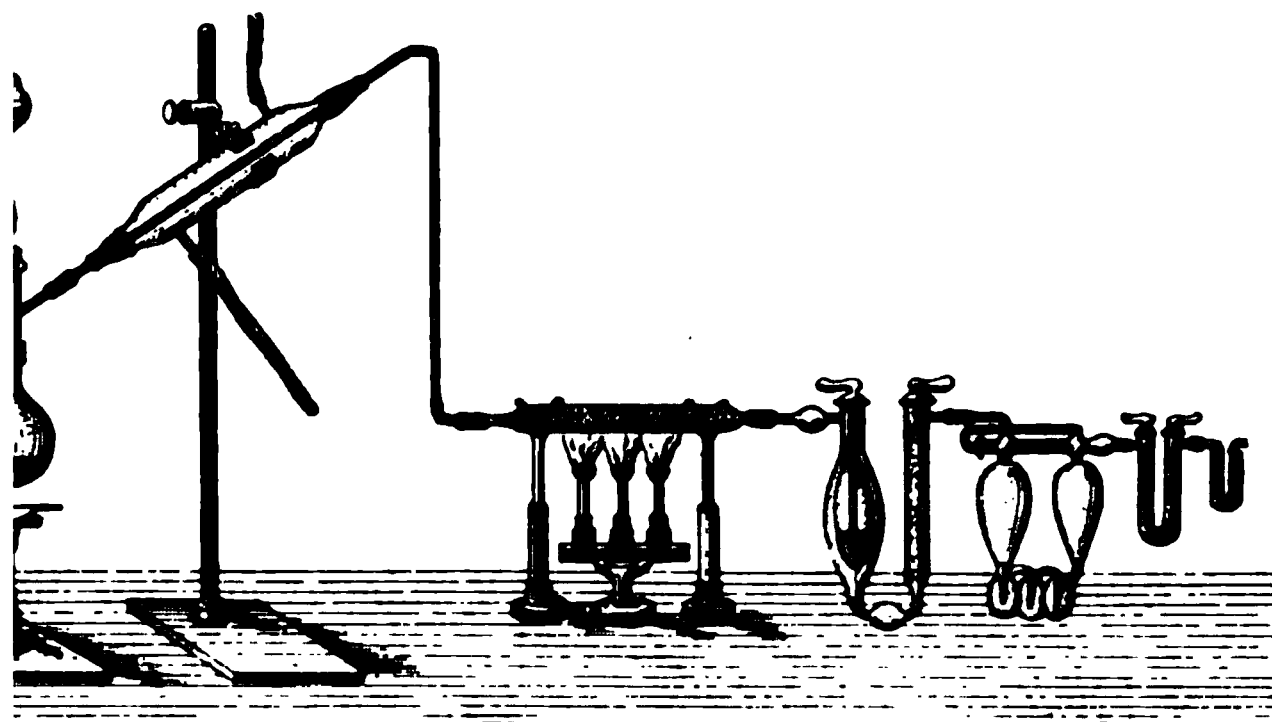
<sup>1</sup> C. 1848. 333. — <sup>2</sup> *Foggend. Ann.* 95. 379 (1855). — <sup>3</sup> B. 21. 2910 (1890).

<sup>4</sup> B. 23. 2757. — <sup>5</sup> *Ann.* 294. 88.

lange schlitzförmige Öffnungen erhält. Den Apparat liefert **ARD**, vormals **R. NIPPE**, Berlin.

inhaltigen Substanzen kann man auch noch aus Vorsicht hinter kleine Waschflasche mit Jodkalilösung einschalten, obwohl in Zersetzungen kaum eine schwache Gelbfärbung der Jodkali-  
st wird.

dioxyd wird behufs Trocknung durch ein U-Rohr geleitet, in dessen einen Winkel sich konzentrierte Schwefelsäure, in dem anderen Wasser befindet. Von hier gelangt das Gas in den Kaliapparat, ein offenes Röhrchen mit Natronkalk und glasiger Phosphorsäure. Da die Gasentwicklung zuweilen eine ziemlich schnelle wird, ist es zweckmäßig, ein gewogenes U-Röhrchen mit dem Kaliapparat zu verbinden, welches



1. Kohlenstoffbestimmung nach **MESSINGER** auf nassem Wege.

der eine Hälfte mit Natronkalk, in der anderen mit glasiger Phosphorsäure gefüllt wird. Das Gas kommt also phosphorsäuretrocken in den Apparat und verläßt denselben auch phosphorsäuretrocken. Am Ende wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ein ungewogenes, mit Wasser gefülltes Rohr. Die Ausführung der Analyse wird jetzt

folgendermaßen: Die untersuchende Substanz wird in einem 24 mm langen und 11 mm Durchmesser habenden abgewogen. **MESSINGER** fand nach verschiedenen Umänderungen die folgenden Dimensionen für das Wägeröhrchen am praktischsten. Sie wird in ein fassende Zersetzungskölbchen, in welchem sich bereits 6—8 g Substanz befinden, vorsichtig hineingelassen, so daß die Substanz mit der Zersetzung in Berührung kommt. Das Zersetzungskölbchen wird, welches mit einem Trichterrohr mittels Kautschukstopfen mit ihm verbunden ist, in einen stehenden Kühler (siehe aber weiterhin die Nichtnotwendigkeit eines Kühlbades), der mit dem bereits erwärmten Rohr in Verbindung steht, zu bringen. Hier werden die gewogenen Apparate mit dem U-förmigen Trocknungsröhrchen, 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zur Chromsäure fließen lassen. Während der ganzen Operation ein langsamer kohlensäurefreier Wasserstrom durch den Apparat geleitet. Hierauf erwärmt man den Asbestbrenner, der unter dem Zersetzungskölbchen befindet, mit ihm aber nicht

in direkter Berührung steht, so daß nur die strahlende Wärme die Temperatur so weit erhöht, daß sich die Chromsäure löst und die Schwefelsäure eine dunkle Färbung annimmt.

Das von KAHLBAUM als reine, krystallisierte Chromsäure bezeichnete Präparat ist nach MESSINGER hier nicht anwendbar, sondern die sogenannte „käuflche Chromsäure“, welche ebenfalls frei von Essigsäure ist. Jetzt setzt man aber allgemein Kaliumpyrochromat zur Schwefelsäure, bringt also die Chromsäure in statu nascendi zur Verwendung. Weiter macht THIELE<sup>1</sup> darauf aufmerksam, daß die wasserhelle reine Schwefelsäure des Handels, wenn sie auch mit Wasser verdünnt, Permanganat nicht entfärbt, doch beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumpyrochromat reichlich Kohlensäure z. B. 50 ccm 0,13 g CO<sub>2</sub> entwickelt. Sie muß daher für den vorliegenden Zweck erst durch Kochen mit dem Pyrochromat brauchbar gemacht werden.

Hat die Schwefelsäure ihre dunkle Färbung angenommen, so wird die Flamme ganz entfernt, da jetzt die Zersetzung der organischen Substanz beginnt. Nach etwa 20 Minuten kann das Erwärmen in oben angeführter Weise fortgesetzt werden, nur am Schlusse der Operation, nach etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden, wird der Asbestteller direkt unter das Zersetzungskölbchen gebracht und mit einer größeren Flamme erwärmt.

Die ganze Operation ist nach MESSINGER leicht ausführbar, bedarf keiner Aufsicht, und ist man in derselben einigermaßen geübt, so kann man neben der Kohlenstoffbestimmung bequem eine andere Arbeit versehen, was bei der gewöhnlichen Elementaranalyse doch kaum möglich ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wo man Stickstoff und Kohlenstoff zusammen bestimmen kann, wofür FRITSCH die Methode ausgebildet hat (siehe Seite 1219), ferner dort, wo die Zeit zur Beaufsichtigung einer gewöhnlichen Elementaranalyse mangelt, überhaupt in all den Fällen, wo der Kohlenstoffgehalt allein genügenden Aufschluß über die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung giebt, ist diese Methode zu empfehlen. Die mitgeteilten Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig. Die Methode wird immer insofern hinter der Elementaranalyse zurückstehen, als diese die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff stets gleichzeitig liefert.

Hieran haben wir nun das hinsichtlich der Apparatur bedeutend vereinfachte MESSINGERSche Verfahren von KÜSTER und STALBERG<sup>2</sup> zu schließen.

Die Verbrennung des Nitro- $\beta$ -isodurylsäurenitrils gab ihnen sowohl im Sauerstoffstrome als auch nach dem Mischen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für Wasserstoff stets stimmende, für Kohlenstoff aber durchaus unbrauchbare Zahlen, indem von letzterem bis zu 9% zu wenig gefunden wurden, und zwar lieferten gerade die am langsamsten ausgeführten Verbrennungen bei weitem die wenigste Kohlensäure. Stimmende Zahlen erhielten sie erst nach MESSINGERS Verfahren, wobei sie jedoch bemerken, daß der vom Erfinder angegebene Apparat auf der einen Seite nicht allen Anforderungen entspricht, auf der anderen Seite aber auch vereinfacht werden kann. Den zerbrechlichen Aufsatz des Verbrennungskölbchens ersetzen sie durch einen gewöhnlichen Tropftrichter von 50 ccm Inhalt, den Rückflusskühler durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre. Die Röhre, welche die Gase und Dämpfe aus dem Ver-

<sup>1</sup> Ann. 273. 151. — <sup>2</sup> Ann. 278. 214.



chen ableitet, wird nämlich während der Operation kaum laugen. Das Kühlen mit Wasser nicht nötig ist. Wohl aber bemerkt man, gegen Ende der Operation die Temperatur stark gesteigert wird, nicht nur das Zersetzungskölbchen erfüllen, sondern auch bei lebhaftem Gasstrom den ganzen Apparat durchziehen. Diese Blasen aus den platzenden Flüssigkeitshäutchen (siehe Seite 22) können aus der Schwefelsäure aufsteigenden Sauerstoffblasen entstehen, nicht durch Kühlung entfernt werden, wohl aber sehr leicht; dadurch, daß man den Gasstrom durch eine etwa 10 cm dicke Schicht von Glaswolle filtriert. Sie haben weiter die komplizierte Vorrichtung des MESSINGERSchen Apparates durch ein U-förmiges Chlorcalciumtrockenmittel ersetzt, so daß der Gasstrom chlorcalciumtrocken in den Kaliumkessel tritt, wie er ihn denn auch chlorcalciumtrocken wieder verläßt. Bei verarbeiteten Substanzen gestatteten auch eine weit größere Menge; der Operation, als angegeben war. Sie leiteten daher die Gase in der Regel so, daß sie in etwa 20—30 Minuten beendet werden auch nicht einmal unbrauchbare Zahlen erhalten, so daß sie als bequem, selbst bei den schwer verbrennbarsten Substanzen zu beenden das Erhitzen immer erst dann, wenn sich aus der Mischung die 50 ccm reiner Schwefelsäure und 10 g Kaliumpyrochromat abzuscheiden begann. Man zweckmäßig, das Zersetzungskölbchen noch ziemlich heiß zu lassen, sich sonst der Niederschlag noch in großer Menge absetzt und als er sich nur schwer entfernen läßt. Aber selbst diese letzte Unquemlichkeit fällt fort, wenn man nach FRITSCH arbeitet (siehe

## Bestimmung des Stickstoffs.

### A. Qualitativ.

Stickstoffverbindungen, die nicht Ammoniumsalze von Säuren oder Basen sein sollen und auch nicht Diazoverbindungen sind, weist man Stickstoff am einfachsten so nach, daß man sie mit Natronkalk im Reagenzglas erhitzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet. Viel besser ist aber folgende von LASSAIGNE<sup>1</sup> herrührende Methode. Man erhitzt nach ihm die fragliche Verbindung mit ein wenig Kalium (heute jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasröhrchen zum Glühen, sobald letzteres ziemlich erkaltet ist, läßt man es in einem schief abgewendet gehaltenen Reagenzglas, in dem sich einige Kubikcentimeter Wasser befinden, herabgleiten. (Vorsicht!) Hier zerspringt es. Filtert man die klare Flüssigkeit, zu der man eine Lösung von Eisenvitriol in verdünnter Salzsäure giebt. Zeigt sich eine Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag, so ist Stickstoff vorhanden. Der blaue Niederschlag rührt davon her, daß der Stickstoff mit dem Natrium in Gegenwart von Eisenvitriol zu Cyannatrium zusammentritt, das sich in der alkalischen Lösung mit den Eisensalzen zu Ferrocyannatrium umsetzt, worauf nach



dem Ansäuern der Lösung das überschüssig vorhandene Eisen mit diesem Berlinerblau liefert. JACOBSEN<sup>1</sup> hat dann darauf aufmerksam gemacht, daß diese altbewährte Methode manchmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten.

An Stelle der Cyanverbindung entsteht in diesem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles, z. B. bei den Amiden der Sulfosäuren, Sulfoharnstoff u. s. w. Nur in einzelnen Fällen liefern auch derartige Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, daß mit dieser der Nachweis gelingt. Doch soll auch hier folgende von ihm angegebene Abänderung zum Ziel führen, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht: Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4—5fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach LASSAIGNE mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenvitriol enthaltenden Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich soll ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder auch nur Grünfärbung erkennen lassen.

Trotzdem kann nach TÄUBER<sup>2</sup> die JACOBSENSche Methode zu falschen Resultaten führen, weil feinverteiltes Eisen an und für sich ein Stickstoffüberträger ist, und so schon die Luft Veranlassung zur Bildung von Cyankalium giebt. Nur wenn man über das Reaktionsgemisch Wasserstoff leitet, schließt man nach ihm diese Quelle des Irrtums aus.

Nach GRÄBE<sup>3</sup> gelingt nun in Stickstoff und Schwefel enthaltenden Körpern der Nachweis des ersteren trotz der Anwesenheit von Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem jetzigen Gebrauche, wieder mehr nach LASSAIGNE arbeitet und sehr viel Kalium anwendet. Sein Überschuss vertritt dann wohl die Rolle des Eisens, in der JACOBSENSchen Modifikation der Methode. Doch kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff auch so fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet.

Die GRÄBESche Methode hat TÄUBER<sup>4</sup> mit der erwähnten Ausnahme stets bewährt gefunden. Er verwendet etwa 0,02 g Substanz und 0,2 g frisch geschnittenes Kalium, erwärmt im Glase erst vorsichtig bis zum Schmelzen des Metalles, und erhitzt etwa 2 Minuten bis zum Glühen, worauf er die Schmelze mit 6—8 ccm Wasser ablöscht.

### B. Quantitativ.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff nach DUMAS, nach KJELDAH oder nach WILL-VARRENTBAPP.

Die DUMASSche Methode ermöglicht nach GEHRENBECK mit dem Stickstoff zusammen auch den Wasserstoffgehalt des Analysenmaterials zu bestimmen. Die KJELDAHLSche Methode gestattet nach FRITSCH, mit ihr die Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege zu verbinden. Dadurch kommt man bei

<sup>1</sup> B. 12. 2317. — <sup>2</sup> B. 32. 3150. — <sup>3</sup> B. 17. 1178. — <sup>4</sup> B. 32. 3154.

Methode geeigneten stickstoffhaltigen Körpern (siehe weiterhin) zur Bestimmung zweier Bestandteile, wird sich also bei vielen Elementaranalysen mit Recht ersparen können. Das geschieht oft genug, indem man sich einfach mit der alleinigen Stickstoffbestimmung begnügt, aber wer will beurteilen, zu wie vielen falschen Resultaten diese Bequemlichkeit schon Veranlassung gegeben haben mag. Wir verweisen auf Seite 1176 angeführt.

Nach L. L'HÔTES<sup>1</sup> vergleichenden Versuchen zwischen der DUMAS'schen und WILL-VARRENTRAPPSchen Methode traten zwischen beiden Differenzen nur auf, wenn bei dem zweiten Verfahren die Substanz selbst nach 1½-tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien, was auf unvollständiges Oxydationsmittel jetzt aber kaum noch vorkommen kann. Soll hier von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat wegen der Dauer der Operation herrühren.

#### a) Methode von Dumas.

Für die Ausführung der Methode von DUMAS dient ein Rohr aus schwerem Glas, welches weit enger als die für Elementaranalysen gewöhnlich gewählt wird. Es wird auf einer Seite zugeschmolzen, und in die andere kommt eine Substanz, die beim Erhitzen Kohlensäure ausstößt, gefolgt von einem Asbestpfropfen. Auf diesen schüttet man etwas Substanz, auf welches das gut mit pulverigem Kupferoxyd gemischte Analysesubstrat folgt. Nunmehr füllt man die Röhre soweit mit weiterem Substrat als davor noch eine blanke Kupferrolle Platz hat, und sorgt durch Aufklopfen für einen genügend großen Kanal, da sonst die Substanz im Rohr vor sich herschieben und die Analyse verderben könnte. Nach dem Füllen des Rohres durch Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt, und dann die Substanz, so erhält man Kohlensäure, Wasserdampf

Von diesen sammelt sich der Stickstoff über vorgelegter Kaliumpermanganatlösung hier gemessen. Nach SULLIVAN<sup>2</sup> sollen diesem Stickstoff Stickoxyd beigemischt sein.

Man beachte noch, daß, wenn auch fast stets Kupferoxyd als Oxydationsmittel, dennoch auch die Anwendung des wirksameren Bleichromats möglich ist. So fanden MÖHLAU und FRITSCH<sup>3</sup> bei der Analyse von Tetramidophenylakridin  $C_{27}H_{33}N_5$  bei Anwendung von Kupferoxyd zu wenig, während Bleichromat 16,68 % statt 16,39 % Stickstoff ergab (KJELDAHL ergab 16,17 %).

Als Material zum Entwickeln der Kohlensäure im Rohr benutzt Verneuil'schen Magnesit, der vorher gründlich im Trockenschrank getrocknet. Auch läßt er die durch Erhitzen bewirkte Kohlensäure-Entwickelung bei offenem Rohr vor sich gehen, wodurch sich dieses füllt. Läßt man die Kohlensäure sich erst entwickeln, nachher mit dem zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmten Apparat verbunden, so veranlaßt der Stoß der Kohlensäure die vorgelegte Flüssigkeit passieren und eine fortdauernde Durchmischung von ihr mit der noch im

Rohr vorhandenen Luft, und das völlige Verdrängen der letzteren erfordert weit längere Zeit.

Nach ILINSKI<sup>1</sup> ist auch Mangankarbonat sehr für diese Kohlensäureentwicklung geeignet. Es ist kaum hygroskopisch, liefert einen sehr regelmäßigen Gasstrom, und die fortschreitende Zersetzung läßt sich an der allmählichen Braunfärbung des Materials erkennen.

Wenn stickstoffhaltige Körper so empfindlich sind, daß sie schon durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit u. s. w. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparate und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre. FISCHER<sup>2</sup> mischte z. B. phenylkarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzteres mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Röhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom, dessen luftfreie Darstellung wir Seite 1212 finden werden, verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

Schwer verbrennlichen Substanzen mischt man außer Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich nicht mehr, als daß man sicher sein kann, daß der später frei werdende Sauerstoff auch vollständig von der Kupferspirale absorbiert wird.

Manche Substanzen können auch eine ganz besondere Behandlung erfordern. So bestimmte DUDEN den Stickstoffgehalt des Dinitromethans, welches sich schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zersetzt, weshalb eine Elementaranalyse überhaupt unausführbar ist, so, daß er es in stark abgekühltem Zustande rasch abwog und sofort mit wenig Äther verdünnte. Diese Lösung wurde hierauf ins Verbrennungsrohr gebracht, und schließlich ergaben sich 25,63 statt 26,98 % Stickstoff.

Das Kupferoxyd für diese Analyse wird man ebenso wie das für die Elementaranalyse behandeln, nur braucht man hier seine hygroskopischen Eigenschaften nicht zu berücksichtigen.

Dagegen kommt man zu den hier benötigten Kupferrollen weit bequemer als zu den bei der Elementaranalyse gebrauchten. Man verfährt zu ihrer Herrichtung nämlich so, daß man die Rolle im Gasgebläse stark glüht, worauf man sie sofort in ein Reaglingsglas giebt, in dem sich einige Tropfen angewärmter Alkohol befinden. Diese verdampfen sofort, und ihr Dampf reduziert augenblicklich die Rolle, die man vor der Wiederoxydation durch baldiges Aufsetzen eines gut passenden Korkes bewahrt.

Kaum mehr als einmal ist festgestellt, daß Kupferrollen nicht alle Stickstoffsauerstoffverbindungen in der für diese Analyse ausreichenden Weise reduzieren. So beobachtete DENINGER<sup>3</sup> bei der Analyse des o-Oxydiphenyl-

<sup>1</sup> B. 17. 1178. — <sup>2</sup> Ann. 190. 124. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 2. 50. 90.

private das Auftreten von Stickoxyd trotz der Rolle. Kupfer zu kommen, mischte er deshalb die vorderste mit Zucker, und erzeugte so im Rohre ein weit feiner auch wirklich her-  
e Stickoxyds voll-

über welcher man  
m will, muß sehr  
die Kohlensäure  
orbieren soll. Man  
urch Auflösen von  
kali in zwei Teilen  
Natronlauge ist in  
brauchbar.

anbetrifft, in denen  
fangen soll, so sind  
hläge in der Be-  
en. Das bis zum

Erschienenene hat  
stellt. Auch Ver-  
it dem Gegenstand  
vor 8 Jahren bei  
offsammler<sup>2</sup> stehen  
zwischen auch eine  
iker benutzt, ohne  
ere Abänderungen  
riesen haben.

der gelangt das im  
wickelte Gas ver-  
A in das Rohr B  
ldung ersichtlichen  
es einerseits recht  
recht eng ausfällt,  
bogen und macht  
r Kalilauge nach  
durch seine Form  
dasselbe wird da-  
lich, daß sich bei C,

in das weitere Rohr D übergeht, eine allerdings recht  
befindet, in die zum Absperren der Kalilauge von dem  
nden Verbrennungsrohr ein wenig Quecksilber gebracht  
essen oder ähnliche Apparate mit dem Munde anbläst,  
sicht, welch bedeutenden Druck schon sehr wenig Queck-  
lb nehme man in Rücksicht auf die Haltbarkeit des

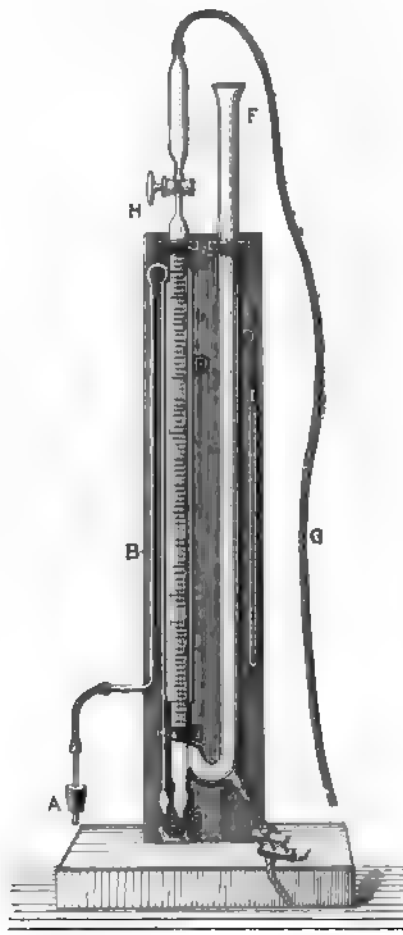


Fig. 122. Stickstoffsammler nach  
LASSAR-COHN.

Verbrennungsrohres zur Trennung der Kalilauge vom Kohlensäurestrom nicht mehr Quecksilber, als unbedingt nötig ist.

Das Rohr *D*, welches zum Messen des Stickstoffs dient, ist in zehntel Kubikzentimeter geteilt und trägt oben einen Hahn *H*. Hinter diesem Hahn erweitert es sich nochmals auf eine kurze Strecke zu seinem früheren Volumen, um dann in einer Schlauchspitze zu endigen. An diese ist der Schlauch *G* befestigt.

Der zweite Schenkel des Rohres *D* endet in einer trichterförmigen Erweiterung bei *F*. An ihm ist unten ein Glasrohr angeblasen, welches einen mit Quetschhahn versehenen Schlauch trägt.

Durch die trichterförmige Erweiterung bei *F* wird Kalilauge eingegossen, bis bei geöffnetem Hahn *H* beide Schenkel des Rohres *D* zu etwa drei Viertel gefüllt sind. Das Quecksilber bei *C* hindert das übermäßige Aufsteigen der Kalilauge im Rohre *B*, indem es von der Lauge in die Höhe gedrückt wird und bei der engen Beschaffenheit des Rohres etwa in der halben Höhe desselben auf ihr stehen bleibt.

Man thut also gut, den Kohlensäurestrom zur Austreibung der Luft sich eine Zeit lang bei offenem Rohre entwickeln zu lassen. Ist nach kurzer Zeit dann ziemlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt, so verbindet man den Sammler mit ihm und saugt mittelst des Schlauches *G* die Kalilauge bis über den Hahn *H*. Hierbei ist man durch die jenseits desselben befindliche Erweiterung vor dem Hineinsaugen bis in den Mund geschützt. Unter dem Hahn sammeln sich sodann die noch etwa kommenden Luftblasen, die man durch erneutes Öffnen des Hahnes und Saugen von Zeit zu Zeit entfernt. Kommt schließlich reine Kohlensäure, so führt man die Stickstoffbestimmung in der gewöhnlichen Art zu Ende.

Nach ihrer Beendigung nimmt man den Apparat vom Verbrennungsrohr ab und füllt im offenen Schenkel *D* die Kalilauge so ziemlich auf die gleiche Höhe wie im geschlossenen auf. Zum Ablesen der Stickstoffmenge, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man schließlich in beiden Schenkeln die Kalilauge gleich hoch ein, damit das Gas unter dem herrschenden Barometerdrucke steht. Ein am Stativ befestigtes Thermometer giebt die Zimmertemperatur an.

Nach dem Ablesen läßt man die Kalilauge durch den unteren mittelst eines Quetschhahnes verschließbaren Schlauch ablaufen. Er ist aus schwarzem Gummi und braucht jahrelang nicht erneuert zu werden. Die geringe Menge Kalilauge, die, wie man sehen wird, schließlich über dem Quecksilber sowohl im Barometerrohr als unterhalb des Auslaufs stehen bleibt und daher nicht mit entleert wird, kann unbedenklich im Apparate bleiben, sie stört die folgende Bestimmung in keiner Weise. Es ist nicht angänglich, am unteren Ende des Apparates zum Ablassen der Kalilauge einen Glashahn zu verwenden, weil er durch die dauernde Berührung mit der Kalilauge bald angegriffen, durch das sich bildende Wasserglas verkleben und nicht mehr zu öffnen sein würde.

Damit sich dieser bedrohliche Übelstand nicht am oberen Hahne *H* geltend macht, wird sein Kegel jedesmal nach beendigter Analyse ein wenig herausgezogen, wobei er durch ein Gummiband am Herausfallen gehindert wird. Den ursprünglich mit Vaseline geschmierten Hahn hernach von neuem zu schmieren ist nicht nötig. Die ihm von der letzten Benutzung anhaftende allmählich in Kaliumkarbonatlösung übergehende ursprüngliche Kalilauge ersetzt das Schmiermittel völlig, wie die Praxis ergeben hat.

Apparat ist auf einem Gestell in richtiger Höhe zum Verfestigt. Es besteht aus einem Eichenbrett von 30 cm Länge, 5 cm Dicke. Senkrecht zu ihm steht ein zweites Brett 12 cm Breite und 2 cm Stärke. In diesem befindet sich ein Stück des Rohres *D* ein Ausschnitt, welcher das Ablesen einfallenden Lichte gestattet.

er, die das gleich hohe Einstellen der Kalilauge innerhalb f enthaltenden Rohres und außerhalb desselben nicht ge-  
 ÄBE<sup>1</sup> darauf hin, daß, wenn man das Volumen des Stickstoffs  
 on 30—33 % abliest, die Millimeter dem nicht auf 0° redu-  
 rstand entsprechen. Die für gewöhnlich zur Berechnung be-  
 welche das Gewicht von 1 ccm Stickgas für verschiedene  
 id Drucke angeben, lassen sich ohne merklichen Fehler direkt  
 alilauge gemessenen Stickstoff benutzen, wenn man den bei  
 ratur abgelesenen Barometerstand nicht auf 0° reduziert.  
 n, müßte man bei Anwendung jener Tafeln den Barometer-  
 luzieren und zu demselben die Differenz zwischen der Tension  
 fes und derjenigen der Kalilauge hinzufügen. Diese beiden  
 uren sich aber fast vollkommen, so daß die Differenz zwischen  
 abzuziehen, und dem, der zu zuaddieren ist, weniger als 1 mm  
 er vernachlässigt werden kann.

cht im Besitze einer Tabelle, aus der man das Gewicht des  
 gefundenen Stickstoffvolumens direkt ablesen kann, so be-  
 s Gewicht nach der Formel

$$G = \frac{V(h - w)}{760 (1 + 0,00367 t)} \times 0,0012562.$$

*V* das beobachtete Volumen in Kubikzentimetern, *h* die  
 und *w* die Spannung des Wasserdampfes bzw. der Kalilauge  
 tur *t*. Die Tabelle für die Spannung der Kalilauge lassen

Die Zahl 0,0012562 ist das Gewicht in Grammen von  
 bei 0° und 760 mm Barometerhöhe.

#### Spannung der Kalilauge nach Errera.

0 KOH 0 Wasser mm	49 KOH 100 Wasser mm	Temperatur	40 KOH 100 Wasser mm	49 KOH 100 Wasser mm
6,50	5,62	17,00	10,26	8,88
6,95	6,01	18,00	10,93	9,47
7,47	6,46	19,00	11,65	10,09
7,93	6,86	20,00	12,40	10,75
8,44	7,30	21,00	13,20	11,44
9,11	7,88	21,82	13,88	12,04
9,62	8,33			



## a) Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff

Nach GEHRENBECK<sup>1</sup> verfährt man dazu so, daß man die Analyse in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohr ausführt, welches auf die gewöhnliche Art und Weise beschickt wird. Auf innige Mischung der Substanz mit fein gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat ist besonders Rücksicht zu nehmen. Hinten wird das Rohr mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein Zweiwegehahn geht; der eine Schenkel desselben wird mit einem Trockenapparat für Sauerstoff und Luft verbunden, wie er für die Elementaranalyse Anwendung findet, der andere mit dem Trockenapparat des Kohlensäureentwicklers. Als letzterer kann jeder Apparat dienen, der luftfreie Kohlensäure liefert, z. B. ein Glasrohr mit Natriumbikarbonat, welches in einem eisernen Rohre beweglich liegt.

Am anderen Ende des Verbrennungsrohres wird das gewogene Chlorcalciumrohr befestigt, hieran der Apparat, um den Stickstoff aufzufangen. Damit von diesem Apparate aus keine Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr zurücktritt, schaltet man zwischen beide noch ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr ein.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlensäure gefüllt, wozu ca.  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde Zeit erforderlich ist, sodann wird die Stickstoffbestimmung wie gewöhnlich ausgeführt. Vermehrt sich das Stickstoffvolumen nicht mehr, so nimmt man den Stickstoffsammler ab, stellt den Zweiwegehahn um und leitet erst Sauerstoff, sodann Luft durch den Apparat, wie bei der Elementaranalyse, worauf man das Chlorcalciumrohr zurückwägt. Die Analyse erfordert einen Zeitaufwand von 2—2 $\frac{1}{2}$  Stunde, und die Beleganalysen weisen sehr brauchbare Zahlen auf. Die Methode ist auch von KEHRMANN und MESSINGER<sup>2</sup> sehr empfohlen worden. Sie entwickelten die Kohlensäure aus einem KIPPSchen Apparat und schalteten hinter die Schwefelsäuretrocknung noch eine Röhre mit geschmolzenem und grob zerstoßenem Kaliumkarbonat ein, um ein Übergehen von Salzsäuredämpfen in das Verbrennungsrohr, welches das Gewicht des Chlorcalciumrohres erhöht hätte, unmöglich zu machen. Die zur Füllung des KIPPSchen Apparates dienende Salzsäure war durch Auskochen und der Marmor durch Evakuieren möglichst von Luft befreit. Schon HUFSCMIDT<sup>3</sup> hat konstatiert, daß dadurch der Luftfehler auf ein Minimum reduziert wird. Er verfuhr bei seinen Analysen sogar so, daß er kochende Salzsäure in einem geeigneten Apparat auf Marmor wirken ließ, nachdem sich ergeben hatte, daß hierbei 3 Liter Kohlensäure nur 0,2 ccm von Kalilauge nicht absorbierbares Gas enthielten. BERNTHSEN<sup>4</sup> hatte bereits 3 Jahre früher Marmor so von Luft zu befreien empfohlen, daß man ihn in einer dickwandigen Flasche mit Wasser übergießt, und nunmehr diese evakuiert, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Der Erfolg läßt auch bei diesem Verfahren nach ihm nichts zu wünschen übrig.

## b) Methode von Kjeldahl.

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir KJELDAHL.<sup>5</sup> Das Prinzip der Methode ist, die betreffende

<sup>1</sup> B. 22. 1695. — <sup>2</sup> B. 24. 2172. — <sup>3</sup> B. 18. 1441 (1885). — <sup>4</sup> Z. A. 21. 63.

<sup>5</sup> Z. A. 1883. 366.



Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur und zwar unter Zugabe die Oxydation beschleunigender ihr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch

zusetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Übereinspränglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfer-silber<sup>1</sup> abgelöst worden u. s. w. Hernach hat GUNNING<sup>2</sup> vorgeschlagen, dessen Verwendung, sowie die des Queck-silber<sup>3</sup> (hierüber Ausführliches weiterhin) als sehr bequem und wirksam Diese letzteren Verfahren sollen deswegen hier speziell wieder-

GUNNING verwendet ein Gemenge, welches er durch Zu-satz von 1 Teil  $K_2SO_4$  mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure hergestellt ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht in erwärmten Gefäßen bequem ausgegossen werden. 500—1000 mg des zu untersuchenden Stoffs werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt oder in einem größeren Kolben kann man aber leicht viel größere Mengen des Stoffs, z. B. 100 g Fleisch u. s. w. zersetzen — mit rundem Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20—30 ccm auf einem BUNSENSchen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten werden nötigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur Zersetzung gebracht.

Es tritt ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser, verdünnte Säure entweicht. Benutzt man aber nach ARNOLD und WEDEL eine Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumsulfat, tritt kein starkes Schäumen aus. Dieser Verlust an Säure und die damit verbundene Verdünnung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit gehen, da aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn es kann werden, wenn dem Kolben ein genau anschließender Trichter mit dessen Mündung mit einem Uhrglase verschlossen wird, bei dem die Dämpfe kondensiert und fließen zurück.

Wenn sich der Schaum zu legen anfängt, kann der Apparat sich selbst regulieren, und wenn man die Flamme so reguliert, daß die verdünnte Säure regelmäßig an den Wänden zurückfließt und die daran hängenden Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in kurzer Frist erreicht, wofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein Gemenge, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird. Die Zersetzung erforderliche Zeit ist nicht immer die gleiche. Oft genügt eine halbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden sind für die Zersetzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch. Die folgenden Zahlen zeigen vorzüglich stimmende Zahlen auf.

Die folgenden Ausführungen über die Verwendung des Kalium-permanganats als Oxydationsmittel für diese Stickstoffbestimmung mitgeteilt. Die Bearbeitung der Methode hat FRITSCH zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs geführt (siehe Seite 1218).

<sup>1</sup> P. Ar. 46. 581. — <sup>2</sup> Z. A. 1889. 189.

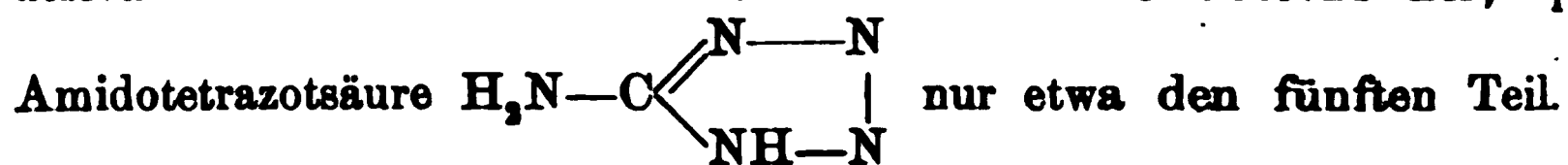
937. — <sup>4</sup> P. Ar. 52. 590.

DAFERT,<sup>1</sup> welcher sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der KJELDAHL'schen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, daß sich die stickstoffhaltigen Körper in zwei Klassen teilen lassen, nämlich:

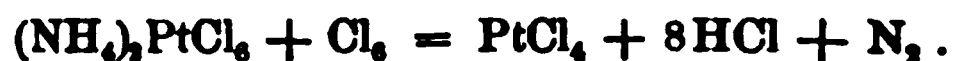
1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen.

Zu den direkt dem KJELDAHL'schen Prozeß zugänglichen Körpern gehören nach ihm: alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolin-körper, die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweißkörper und verwandte Substanzen. Höchstwahrscheinlich gehören auch die Indolabkömmlinge hierher u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen. So geben nach THIELE<sup>2</sup> Amidoguanidin-derivate nach KJELDAHL nur einen Teil ihres Stickstoffs her, speziell die



Nach DELÉPINE<sup>3</sup> eignet sich die KJELDAHL'sche Methode auch nicht für Chloroplatinate. So erhielt er bei denen des Ammoniaks und Trimethylamins viel zu niedrige Zahlen. Dieses rührt nach ihm daher, daß aus dem Platinchlorid Chlor frei wird, welches aus der Base Stickstoff in Freiheit setzt



Für Nitrokörper empfiehlt DAFERT folgende von ihm als die rationellste ermittelte Vorbehandlung:

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Verjagen des Alkohols. Ist dieses erfolgt, so fügt man 10 ccm des von KREUSLER empfohlenen Säuregemisches aus 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von DAFERT untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Nach CHENEL<sup>4</sup> soll man Nitroverbindungen, um in ihnen nach der KJELDAHL'schen Methode den Stickstoff bestimmen zu können, mit Jod und Phosphor reduzieren. Er verfuhr z. B. so mit dem Nitronaphtalin, das auf diese Art zu Naphtylamin reduziert sehr genaue Resultate gab.

Wie WERHAHN<sup>5</sup> mitgeteilt hat, läßt sich sogar die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Schießbaumwolle mit größter Genauigkeit nach KJELDAHL ausführen. Dazu werden etwa 0,5 g Nitrocellulose im Kölbchen mit 15 ccm einer 6% Phenol enthaltenden reinen konzentrierten Schwefelsäure übergossen, welches Mittel JODLBAUER<sup>6</sup> empfohlen hat. Das Kölbchen

<sup>1</sup> Z. A. 27. 224 (1888). — <sup>2</sup> Ann. 270. 56. — <sup>3</sup> Cr. 120. 152.

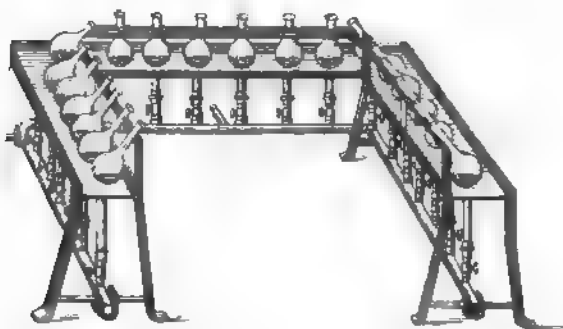
<sup>4</sup> B. Par. 3. 7. 324. — <sup>5</sup> Ch. Z. 16. 1278. — <sup>6</sup> B. 27. 1633.

geschwenkt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Ist diese  
 5 g reines krystallisiertes Natriumhyposulfit zugefügt,  
 wird das Kölbchen bis nach Beendigung der eintretenden  
 nkt, um ein Übersteigen des stark schäumenden Gemisches  
 anmehr werden 0,5 g metallisches Quecksilber und weitere  
 nzentrierte Schwefelsäure eingegossen, worauf bis zur Voll-  
 etzung erhitzt wird.

wohl anzunehmen, daß sich der Stickstoff aller Nitroverbindungen  
 nach der KJELDAHL'schen Methode

silberoxyd<sup>1</sup> arbeitet Verfasser folgender Art:

kolben aus Jenenser Glas, der etwa 150 ccm faßt und einen  
 ls hat, bringt man die Substanz, deren Stickstoffgehalt bis



23. TAYLOR Ofen für Stickstoffbestimmungen nach KJELDAHL.

age. Festes Analysenmaterial schüttet man hinein, flüssiges  
 der Pipette direkt hineinlaufen. Dazu giebt man 7—8 ccm  
 äure von 15 %,  $\text{SO}_3$ -Gehalt, die man zur Ausschließung  
 für den Mund des Experimentierenden nicht mit der  
 augt, sondern in einem kleinen Meßcylinder abmifst,  
 noch 0,4 g Quecksilberoxyd zu. Das beim Anwärmen ein-  
 men legt sich bald, worauf bis zum Wasserhellwerden der  
 rk erhitzt wird. Wegen der namentlich anfangs infolge der  
 $\text{SO}_3$  durch die organische Substanz entweichenden schwefligen  
 an unter einem Abzuge arbeiten.

arbeitung flüssiger Substanzen findet ganz in derselben Art  
 an z. B. 10 ccm Harn in den Kolben, hernach die Schwefel-  
 atürlich starke Erwärmung eintritt, und fügt dann Quecksilber-  
 entweicht beim Erhitzen so viel verdünnte Säure, daß das  
 e in Gegenwart des Quecksilberoxyds die organische Substanz  
 und zugleich allen Stickstoff in Ammoniak überführt.

tzen kann auf dem Sandbade, auf dem Drahtnetz, auch auf  
 Flamme erfolgen. Hat man viele KJELDAHL-Bestimmungen

ca. 25 cm, sein Durchmesser im weiten Teil 3,2 cm. *A* geht des Destillationskolbens, während *B* zum Kühler führt. Die Öffnung bei *A* (siehe Seite 21) zeigt sich hierbei von ganz Bedeutung. Ohne dieselbe werden die zurücklaufenden Tropfen, welche Durchgang verwehren, durch die ganze Länge des Aufsatzes und hergeschleudert, während nach ihrer Anbringung dieses und eine kleine Flüssigkeitssäule, von der die Tropfen abfließen, das direkte Hinaufspritzen unmöglich macht. Der Zinkzylinder wird nicht durch Stückchen granulierten Zinks<sup>1</sup> verstopft, denn wenn auch diese das Stossen der siedenden Flüssigkeit fast ebensogut beseitigen, so sind sie nicht imstande, jene geringen Mengen Stickstoff, welche sich in Form amidartiger Bindung festhält, von ihm abzutrennen, während diese in Gegenwart von Zinkstaub als Ammoniak getrieben werden. Wendet man daher keinen Zinkstaub zu, so ist die Zugabe von Schwefelkaliumlösung nach dem Zusatz der Ammoniaklösung erforderlich, weil sie erst das Ammoniak der amidartigen Quecksilberbindung in Freiheit setzen und mit übertreibbar machen muß.

Zur Ausführung zahlreicher Stickstoffbestimmungen nebeneinander auszuführen, ist die Destillation in einem Massenkühler etwa von vorstehend beschriebener Form (Figur 125), wie ihn TAYLOR empfohlen hat, von R. ER und MARTINI, Berlin, liefern, ausführen.

Ammoniak fängt man in einer Flasche auf, welche man auch, wie in Figur 1220 sehen, verschließen kann, und die man mit Wasser füllt, so daß man etwas mehr, als dem zu erwartenden Ammoniak entspricht, zusetzt.

Normal Schwefelsäure, also zwischen 25 und 50 ccm, zusetzt. Die Verluste<sup>2</sup> sollen Ammoniakverluste sogar dadurch vorkommen, wenn das Ende des Kühlrohres in die vorgelegte Säure taucht, so daß sich nicht die zur Ammoniakbindung nötige Menge Säure verbraucht.

Man wird dieser Beobachtung zufolge das vorgelegte Säurerohr schütteln müssen. Jeder Kubikzentimeter der angewandten Säure zeigt also 0,0014 g Stickstoff an. Die überschüssig vorhandene Säure titriert man mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge zurück.

Als Indikator verwende man MAYSSCHE<sup>3</sup> Lackmuslösung, die man folgen- 100 g Lackmus werden ohne vorheriges Pulvern mit 700 ccm Wasser in einem Kolben erhitzt, und dieses wird alsdann abgegossen. Der Rückstand wird nochmals mit 300 ccm Wasser aufgekocht. Die vereinigten Auszüge lassen 1—2 Tage absitzen, säuert deren Filtrat eben mit Salzsäure an, so lange, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, bei öfterem Wasserwechsel im Laufe von 8 Tagen erreicht. Man wahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche, die setzt im Laufe von Monaten immer wieder feste Substanzen ab, die abfiltriert wird, bleibt aber jahrelang gegen Säuren und Alkalien empfindlich.

Bei Verwendung kommanden Reagentien Schwefelsäure, Natronlauge, die ganz frei von Stickstoff sind, bestimmt man diesen Gehalt jedes Mal und zieht ihn von den erhaltenen Resultaten ab. Zu

<sup>1</sup> 591. — <sup>2</sup> *Am. Ch.* 20. 951. — <sup>3</sup> *Z. A.* 25. 402.

erwähnter Weise beschickte Kölbchen wird sodann mittels einem Stativ befestigt und durch einen Gummischlauch mit dem s die mit Schwefelsäure getränkte Glaswolle enthält, verbunden. l der Kaliapparat an das Chlorcalciumrohr angesetzt und gleich- brennungsrohr stärker erhitzt.

ht nötig, vor dem Anbringen des Kaliapparates einen kohlen- fstrom durch den Apparat zu leiten, denn vorausgesetzt, daß haltige Luft enthielte, würde, da der Rauminhalt der Apparate bis Chlorcalciumrohr — etwa 200 ccm beträgt, das Gewicht xyds nur 0,00012—0,00013 ausmachen, eine Menge, die für der Analyse belanglos ist.

rchleiten eines langsamen Luftstromes, dessen Stärke mit Hilfe ahnes reguliert wird, kann nun mit der Oxydation begonnen h Klopfen an dem Lufterleitungsrohre bewirkt man ein all- abgleiten des Kaliumpyrochromats in das Kölbchen. Bei sehr oaren Stoffen z. B. hydrierten Isochinolinderivaten, mußte wegen Oxydierbarkeit der Substanz, wobei neben starker Erwärmung uren Lösung häufig Nebelbildung zu beachten ist, anfangs durch s Kölbchens in ein Becherglas mit kaltem Wasser gekühlt übrigen thut man gut, das allmähliche Zufügen des Kalium- so zu regulieren, daß nach etwa 5 Minuten  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  der en eingeschüttet ist, nach welchem Zeitraume dann unter Selbst- Schäumen die Kohlendioxydentwicklung lebhaft zu werden be- aufe der folgenden 10 Minuten wird der Rest des Bichromats abnahme eingeschüttet, daß die Gasentwicklung im Kölbchen eine afte und gleichmäßige bleibt. Läßt dieselbe nunmehr nach, so asenbrenner mit Schornstein und möglichst kleiner etwa 1 cm nder Flamme unter das Kölbchen gestellt. Schon bei der Ein- s Kölbchens in die Klammer hat man dafür Sorge getragen, daß es Kölbchens von der Brenneröffnung etwa 10 cm entfernt ist. wird in dem Maße, wie die Gasentwicklung nachläßt, allmählich Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit im Kölbchen grün ge- nd ein hellgrüner, schlammiger Niederschlag von Chromikalium- zuscheiden beginnt. Wasser und etwaige übergerissene Schwefel- von der mit Schwefelsäure getränkten Glaswolle zurückgehalten. wird jetzt entfernt, und noch etwa 10 Minuten lang ein leb- rom durch den Apparat geleitet, dann wird der Kaliapparat ab- Zur

### Ausführung der Stickstoffbestimmung

ydationsrückstand in einen Destillationskolben gespült. Mitunter Boden des Kölbchens eine geringe Menge des grünen Nieder- fest, daß sie durch Wasser nicht abgespült werden kann. Nach n Ausziehen dieses Rückstandes mit heißem Wasser kann man alles Ammonsulfat ausgewaschen zu haben. Durch Erhitzen mit Alkali, Ausspülen mit Wasser und erneutes Erhitzen mit ver- säure läßt sich das Gefäß leicht reinigen. Man gießt nun noch ser in den Destillationskolben, daß der Inhalt desselben etwa

ak übergehen wird. Von ihm wurden jedoch reichlich 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stick-  
gefunden. Zuerst hatte er die Bestimmungen nach der DUMAS-  
ausgeführt, wobei er aber ebenfalls immer zu wenig Stickstoff

Dieses mochte daran liegen, daß die beim Verbrennen mit  
rückbleibende Kohle Stickstoff zurückhielt, denn auch bei der  
yse der Substanz im Sauerstoffstrom war es sehr schwer ge-  
etzten Partikelchen graphitartig abgeschiedener Kohle zu ver-  
die Methode von WILL und VARRENTRAPP<sup>1</sup> lieferte ihm ein  
hnung übereinstimmendes Resultat.

IS und PLANTAMOUR<sup>2</sup> teilten im Jahre 1841 mit, daß es möglich  
esamtstickstoff stickstoffhaltiger Körper beim Glühen mit Al-  
moniak überzuführen und so zu bestimmen. Kurz darauf ver-  
ereits WILL und VARRENTRAPP ihre auf der gleichen Voraus-  
rte Methode, bei der ihnen der Natronkalk als fixes Alkali

se Methode ist, das sei von vornherein bemerkt, für Nitrokörper

stellung des Natronkalks trägt man 2 Teile Ätzkalk in eine  
1 Teil Ätznatron in Wasser ein, dampft ab und glüht den  
hwach. Das feingepulverte Analysenmaterial wird mit etwa dem

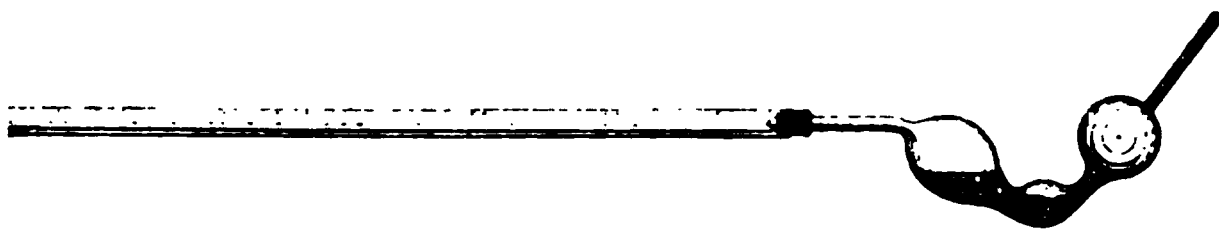


Fig. 127. Stickstoffbestimmung nach WILL-VARRENTRAPP.

ewicht an Natronkalk gemischt, und in ein ca. 30 cm langes,  
eite zu einer Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr gebracht,  
Rohr weiter mit Natronkalk gefüllt wird. An das offene Ende  
n eine Vorlage von der abgebildeten Form, in die man ver-  
säure gegeben hat. Das Rohr wird sodann rückwärtsschreitend  
ungsofen erhitzt. Um den zum Schluß noch im Rohr vorhandenen  
amoniaks in die Vorlage zu bringen, verbindet man letztere mit  
chwach saugenden Luftpumpe und bricht die Spitze des Ver-  
res ab. Das in die Vorlage übergegangene Ammoniak bestimmte  
meist als Platinsalmiak. Bequemer wird es aber sein, den Inhalt  
nach Zugabe von Natronlauge und Zinkstaub zu destillieren, und  
oniakgehalt maßanalytisch festzustellen.

larf die Verbrennung nicht rasch erfolgen lassen. Höchstens  
oll in der Sekunde die Vorlage passieren. Sollte die vorgelegte  
oder gelblich werden, so ist die Bestimmung als mißlungen an-  
uch soll man nicht mehr als 0,5 g, und bei stickstoffreichen Sub-  
0,3 g Substanz zur Analyse verwenden.

weis von Schwefel verfährt man am besten nach der Methode von KÜSTERS<sup>3</sup> zufolge erhitzt man die zu untersuchende Verbindung im Reagenzglas mit Natrium, löst die Schmelze in Wasser und setzt Nitroschwefelsäure zu, worauf eine eintretende blauviolette Färbung die Anwesenheit von Schwefel feststellt.

KÜSTERS<sup>3</sup> konstatierte die Abwesenheit von Schwefel folgender Art: 2 g davon wurden in konzentrierter kochender Kalilauge gelöst, die erkaltete Lösung Chlor im Überschuss eingeleitet. Nach Zugabe von Salzsäure ward gekocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelte. Die heiße Flüssigkeit mit Chlorbariumlösung versetzt. Als sich nach 24 Stunden keine Spur einer Trübung zeigte, war die Abwesenheit von Schwefel erwiesen.

Ergebnissen dieser beiden Methoden ist also nicht zu ersehen, ob der Schwefel in der zu analysierenden Verbindung vorhanden ist. Man läßt sich aber dieses mit Hilfe folgender Lösung feststellen. Mischung von 1 Teil Wasser mit 2 Teilen reinem Glycerin in einer Reagenzflasche erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt ist. Dann giebt man weiter frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch Zinkoxydhydrat im Überschuss zu und läßt einige Minuten schwach aufkochen. Die Flüssigkeit gießt man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor Licht geschützt auf. Werden mit ihr Substanzen erhitzt, welche den Schwefel in oxydierten Zustande enthalten, wie Haare, Taurin u. s. w., so wird der Schwefel durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort als schwarzer Niederschlag aus der Flüssigkeit ausgeschieden. Ist der Körper aber den Schwefel in oxydierter Form, so tritt keine Trübung ein.

### B. Quantitativ.

Die vollständige Zerstörung der organischen Substanz, die für die quantitative Bestimmung der Metalloide unerlässlich ist, nimmt man nach der von KÜSTERS<sup>3</sup> angegebenen Methode mittels Salpetersäure im Einschlußrohr vor, vermeidet diese nicht gerade bequeme Zugabe und bedient sich des Verfahrens in der von EDINGER angegebenen Art. Weitere Methoden, die ohne Einschlußrohr bedürfen, aber nur für die Halogene und den Schwefel in Betracht kommen, werden sich anreihen.

#### a) Salpetersäureverfahren.

Im Jahre 1895 bekannt gegebenen Untersuchungen KÜSTERS<sup>3</sup> und KRIEGER<sup>4</sup> angegebene Methode zur Bestimmung der Halogene in Substanzen die empfehlenswerteste, indem sie bei richtiger Handhabung die größte Zuverlässigkeit mit ungewöhnlicher Genauigkeit der Resultate liefert und doch nur sehr geringe Anforderungen an die Zeit des analysierenden Chemikers stellt. Nach seiner Erfahrung führt man am besten unter folgenden Bedingungen aus.

33. 442. — <sup>3</sup> Z. 6. 331. — <sup>3</sup> Ann. 285. 340. — <sup>4</sup> Ann. 116. 1.



Die anzuwendende Röhre sei ein Einschlußrohr aus Jenenser Glas. Weniger empfehlenswert sind Verbrennungsröhren, ganz zu verwerfen sind Röhren aus leicht schmelzbarem Glase. Das Rohr sei 2 mm stark im Glase, die lichte Weite betrage etwa 12 mm und die anfängliche Länge etwa 50 cm. Eine solche Röhre verkürzt sich bei jedesmaligem Gebrauch, wenn man bei der Bildung der Kapillare und beim Öffnen der Röhre sparsam mit dem Glas umgeht, um höchstens 3 cm, sie kann also 10 Mal und öfter benutzt werden, ehe ihre Länge auf das kleinste noch volle Sicherheit gewährleistende Maß von 20 cm zurückgegangen ist, jedoch nur Jenenser Einschmelzglas verträgt diese häufige Benutzung, indem gewöhnliche Verbrennungsröhren schon nach mehrmaligem Gebrauch unzuverlässig werden, wohl infolge einer Veränderung der Glasstruktur, die sich deutlich beim Zuschmelzen der Röhren zu erkennen giebt.

Die Röhre wird beschickt mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken, Pulverisieren ist zwecklos, wovon etwa 0,5 g in den meisten Fällen genügen werden, und 16—20 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5. Diese Säuremenge genügt in jedem Falle und jeder Tropfen mehr ist vom Übel, da hierdurch nur die Gefahr des Springens der Röhren vergrößert wird. Man läßt die Säure frei in das senkrecht gehaltene Rohr eintropfen, da es ganz unschädlich ist, wenn einige Tropfen an der Innenwand des Rohres entlang laufen.

Nachdem die Röhre mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickt ist, wird die Substanz in einer Menge von 0,1—0,2 g in einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen von etwa 0,5 mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und 2,5 cm Länge eingeführt, worauf das Schließen des Rohres unter Anbringung einer nicht zu kurzen dickwandigen Kapillare erfolgt. Die Röhre wird in einen Bogen Filtrierpapier gewickelt und in einem Explosionsofen, dessen Eisenröhren nicht ganz horizontal angebracht sind, so eingeführt, daß die Kapillare an das höhere Ende zu liegen kommt. Bei Papierumhüllung springen erfahrungsgemäß weniger Röhren als bei direkter Berührung des Glases mit dem Eisen. Jetzt wird der Ofen 2 Stunden auf 320—340° erhitzt, die Zeit des Anheizens nicht mitgerechnet. Die Temperatur allmählich auf ihren Höhepunkt zu steigern ist ganz unnötig, man läßt vielmehr von vornherein die Flammen so groß brennen als erforderlich ist, um die Temperatur von 320—340° zu erreichen. Dabei muß die Temperatur mit einem Thermometer gemessen werden, das über dem Quecksilber Stickstoff (siehe Seite 25) enthält, da gewöhnliche Thermometer von 290° an die wahre Temperatur nicht mehr anzeigen können, indem hier das Quecksilber ins Sieden gerät, so daß der Faden plötzlich in die Höhe schnellt. Hat man 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so ist die Zersetzung mit sehr seltenen Ausnahmen vorüber. Er stellte eine solche allein beim Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$  fest, das erst nach 19 stündigem Erhitzen auf 400° die richtigen Zahlen gab.

Eine ganz unnötige Komplikation des Verfahrens würde sein, die Röhren erst längere Zeit auf niedrigerer Temperatur zu halten, sie dann zu öffnen, um den Druck herauszulassen, wieder zuzuschmelzen und nun erst zur Beendigung der Umsetzung auf hohe Temperaturen zu gehen. Wenn man sich nämlich bei Abmessung der Säure und der Substanz in den angegebenen Grenzen gehalten hat, gehört das Platzen einer Röhre zu den großen Selten-

schmelzrohr ist während aller Operationen, in einer solchen  
 daß das Ende der Kapillare sich höher befindet als das  
 man können sich nur an letzterem Silberverbindungen vor-  
 am Erkalten und Öffnen des Rohres spült man den Inhalt  
 anschale, indem man etwaige hartnäckig in der Röhre fest-  
 mit etwas Ammoniak herauslöst und dazu einige Zeit auf-  
 digeriert. Darauf entfernt man das Substanzröhrchen und  
 der Schale durch einen Porzellantiegel mit Sieb nach GOOCH,  
 ige Male mit heißem Wasser nach, saugt möglichst trocken  
 Tiegel  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang in einen angeheizten mit Xylol be-  
 rsehen Tiegelrockner (siehe Seite 204), nach welcher Zeit so  
 ige Trockenheit erreicht ist, daß nochmaliges Trocknen und  
 sig erscheint.

des GOOCHschen Tiegels<sup>1</sup> lassen wir hier die Angaben von  
 eine Form weicht nur wenig von der der gewöhnlichen Tiegel ab.  
 n flachen, eng durchlöcherten Boden, auf welchen eine herausnehm-  
 paßt. Man hat ihn aus Platin und Porzellan. Zur Schonung der  
 empfiehlt es sich, sie nicht auf freier Flamme, sondern auf Asbest-  
 l. Um den Tiegel zum Filtrieren vorzubereiten, muß man auf seinen  
 r von präpariertem Asbest bringen (siehe Seite 101). Dies geschieht  
 ls man den Tiegel mittels Kautschukschlauches in einem Glastrichter  
 t einer Saugflasche in Verbindung steht. Der Asbest wird in einem  
 el Wasser zu einem ganz dünnen Brei angeschüttelt, der nach dem  
 r Pumpe in dünnem Strahle in den Tiegel ge-  
 Nach dem Abfließen des Wassers bedeckt den  
 anschließende gleichmäßige Asbestlage, welche  
 uß, daß, wenn man den Tiegelboden gegen das  
 Löcher nicht mehr durchscheinen. Nun legt man  
 den Tiegel, und gießt noch etwas Wasser durch  
 zwar am besten aus einem Kölbchen und nicht  
 asche, weil dadurch nur ein stoßweises Eingießen  
 ein unnötiges Aufrühren des Asbests zur Folge  
 sser vollkommen klar abläuft. Schließlich erhitzt  
 bis zum beginnenden Glühen und wägt. Soll  
 so verbindet man den Tiegel wieder mit Trichter  
 welch letztere in Thätigkeit gesetzt werden muß.  
 üssigkeit in den Tiegel gießt. Die betreffenden  
 erden durch Dekantieren möglichst ausgewaschen.  
 n es die Beschaffenheit der betreffenden Ver-  
 st, sehr große Mengen Wasser anwenden, da  
 rdentlich schnell und doch klar durch das Filter  
 lufs giebt man den Niederschlag selbst in den  
 n nun bei jeder beliebigen Temperatur trocknen. Asbest ist auch  
 utes Filtermaterial, weil er durchaus nicht hygroskopisch ist, und ein  
 netes Filter gerade so viel wiegt wie ein zum Glühen erhitztes, und  
 nnendes Papier mit dem Niederschlag in Berührung kommt, eignet  
 sche Tiegel besonders gut für Halogensilber. Um bei etwaigem  
 ndere Niederschläge die direkte Einwirkung der Flammengase auf  
 ssen, sei bemerkt, daß man den Tiegel in einen zweiten größeren  
 oden stellt. Noch bequemer ist freilich hierzu ein Platinteller mit

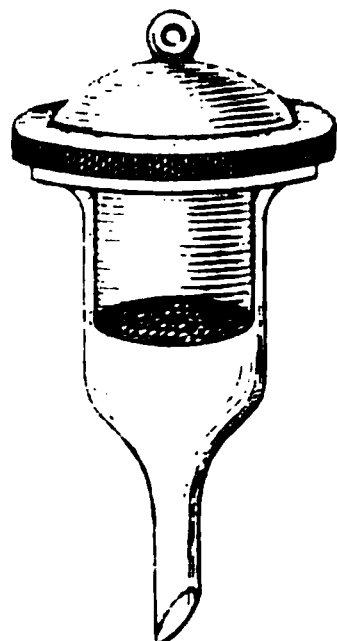


Fig. 128. Tiegel nach  
 GOOCH, montiert.

ch bei dieser Analyse Bromsilber oder gar Jodsilber vor, dann  
 Entfernung des überschüssigen Silbernitrats sehr energisch mit

heißem Wasser unter Dekantieren behandelt werden, da hier bekanntlich schwierig zerfallende Doppelverbindungen entstanden sein können. Auf diese Weise von geübter Hand durchgeführte Halogenbestimmungen ergeben nach KÜSTER im Durchschnitt Resultate, daß man hier ausnahmsweise einmal berechtigt ist, das Ergebnis einer einmaligen Bestimmung mit zwei Dezimalstellen anzuführen, indem die erste Dezimalstelle meist noch zuverlässig ist. Liegt aber ein Gemisch von Chlor- und Brom- oder auch Jodsilber vor, so wird man nach der Schmelzmethode von JANNASCH und KÖLITZ verfahren, die wir Seite 1228 finden.

Nun hat man den Schluss des Verfahrens dadurch abzukürzen versucht, daß man gewogene Quantitäten Silbernitrat anwandte, und die davon unverbrauchte Menge zurücktitrierte. Doch hat KÜSTER<sup>1</sup> gezeigt, daß dabei die Resultate falsch, oft sogar sehr falsch ausfallen. Der Grund liegt darin, daß nicht unbedeutende mit Temperatur und Zeit steigende Mengen von dem nicht in Halogensilber umgewandelten überschüssigen Silbernitrat durch die Glassubstanz aufgenommen werden, und so für die Titration verloren gehen.

Hat man Flüssigkeiten für die Halogenbestimmung in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schließlich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase sein. Solche aus Natronglas geben nach TOLLENS<sup>2</sup> so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure ab, daß auch daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

Sind schwefelhaltige Substanzen nach dieser Methode zerstört worden, so bestimmt man die Schwefelsäure in der erhaltenen Flüssigkeit in der üblichen Weise, giebt also die Chlorbariumlösung siedend heiß zur kochenden sauren Lösung, wobei das ausfallende Bariumsulfat die leicht filtrierbare Form annimmt. Doch ist bekanntlich das in Gegenwart von salpetersaurem Barium erhaltene Bariumsulfat nicht vollständig auswaschbar. Man thut also gut, die geringe Menge der vorhandenen Salpetersäure vor der Ausfällung des Bariumsulfats auf dem Wasserbade zu verjagen. Diese Unbequemlichkeit beim Auswaschen des Bariumsulfats fällt bei der folgenden Methode fort.

#### b) Natriumsuperoxydverfahren.

EDINGER<sup>3</sup> empfand nämlich gerade während seiner Untersuchungen über schwefelhaltige Amine bei der Analyse der entstehenden Basen und ihrer Platinsalze als großes Hindernis, daß das beim Glühen der schwefelhaltigen Substanz mit Soda und Salpeter restierende Bariumsulfat und ebenso dasjenige schwefelsaure Barium, welches nach der CARIUSSchen Methode mit Salpetersäure gewonnen wurde, durch Bariumnitrat verunreinigt war und von dieser Beimengung erst gereinigt werden mußte. Mit Hilfe von Natriumsuperoxyd gelang es ihm aber, dieses Hindernis zu beseitigen und für in Gegenwart von Alkali nicht flüchtige organische Schwefelverbindungen die Bestimmung des Schwefels mit Soda und Salpeter im Tiegel bezw. mit Salpetersäure im Rohr durch die neue Methode zu ersetzen, die in wässriger Lösung zu arbeiten gestattet. Das Gleiche gilt auch von in alka-

<sup>1</sup> Ann. 285. 346. — <sup>2</sup> Ann. 159. 95. — <sup>3</sup> Z. A. 34. 362.

icht flüchtigen Chlorverbindungen. Er stellte fest, daß  
n man in ihnen z. B. Sulfonsäure oder Chloranilsäure mit  
—4 prozentigen Lösung von Natriumsuperoxyd in der gleich  
Weise behandelt, nicht merklich leiden, die analytischen  
zügliche sind. Auch läßt sich nach ihm auf diesem Wege  
h sichere gleichzeitige Bestimmung von Platin und  
ine Methode, die die von WALLACH (siehe Seite 482) viel-  
ihre Einfachheit übertrifft.

peroxyd im trockenen Zustande viel zu heftig wirkt, wurde  
Lösung angewandt. So wurde benzolsulfosaures Natrium mit  
konzentrierten Lösung von Natriumsuperoxyd eingeengt. Nach-  
sgemenge eine ölarartige Konsistenz angenommen hatte, ward  
siner ganz kleinen Flamme weiter erhitzt, wobei zwar hier  
Feuererscheinung, aber keinerlei Explosion noch Spritzen ein-  
lasse an sich schwarz zu färben, so bringt man noch einige  
peroxydlösung in die Schale und zum Schluß diese selbst  
Becherglase befindliche möglichst konzentrierte Lösung von  
, in der man sie auf dem Wasserbade auskocht. Säuert  
etwa 15 Minuten langem Kochen klare Lösung mit Salz-  
; die Ausfällung des Bariumsulfats zu vorzüglich stimmenden

tigen Bestimmung von Chlor und Platin trägt man die ge-  
in eine möglichst konzentrierte Lösung von Natriumsuper-  
auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt nochmals etwas kon-  
superoxydlösung zu, glüht schwach und kocht die ganze  
Becherglase mit Natriumsuperoxydlösung aus, säuert mit  
und filtriert vom ausgeschiedenen Platin ab. Man thut gut,  
es getrockneten Platins samt Filter in der Platinschale vor-  
die Zersetzung stattfand, da Spuren von Platin stets fest an  
. Im Filtrat fällt man das Halogen mit Silbernitrat.

#### Verfahren zur Bestimmung der Halogene.

tiven Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, und zugleich,  
n Trennung der Halogene im zu untersuchenden Material  
JANNASCH und KÖLITZ<sup>1</sup> die Substanz entweder nach CARIUS  
t durch Zerstören mit Ätzkalk auf.

che Methode soll nach ihnen, besonders wenn nur wenig  
wegen der leichten Möglichkeit des Springens der Einschlufs-  
der langen Erhitzungsdauer nicht so rasch und sicher aus-  
die Zersetzung im Kalkrohr. Doch wird diese Anschauung  
dem CARIUSSchen Verfahren von KÜSTER gegebenen und  
hriebenen Ausführungsweise nicht mehr ganz zutreffen.  
ch CARIUS auf, so wird auch nach ihnen das gebildete  
filtriert, aber hierauf, wenn es sich um die Bestimmung  
e nebeneinander handelt, das noch nasse Filter nebst Nieder-

schlag mit Ätznatron im Silbertiegel verschmolzen. Die weitere Behandlung der Schmelze ist dann selbstverständlich ebenso wie bei der sich hier anschließenden Kalkmethode, der sie in ihrer kaum 2 Jahre alten Veröffentlichung folgende Gestaltung gegeben haben.

Zur Ausführung derselben werden ca. 50 cm lange Kaliglasröhren von 4 mm lichter Weite benutzt und folgendermaßen beschickt. Die Röhre wird zunächst mittels des Einfülltrichters 3—4 cm hoch mit Ätzkalk gefüllt, alsdann giebt man quantitativ die in einem hochwandigen Porzellanmörser innig mit Ätzkalk lose zusammengeriebene gewogene Substanz hinzu, spült Mörser, Trichter und Rohr mehrmals mit feingeriebenem Ätzkalk nach und füllt zum Schluß ca. 47 cm der Röhre damit auf. Als Abschluß benutzt man einen 2 cm langen, lockeren und in entsprechendem Abstände aufgesetzten Asbestpropfen, um einen durch das ganze Rohr reichenden ja nicht zu engen Gang klopfen zu können. Ist alles in dieser Weise vorbereitet, so kommt das Rohr in den Verbrennungsofen. Die Zerstörung der Substanz hat sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen und nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Die vorderen 10—15 cm Kalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlentheilchen irgendwie geschwärzt sein.

Nachdem die Röhre wieder abgekühlt ist, giebt man das Reaktionsgemisch in einen zu einem Drittel mit Wasser gefüllten mit eingeschliffenem Stopfen verschließbaren Literkolben. Hierauf spült man die Röhre zunächst nur mit Wasser und erst am Schluß mit verdünnter Salpetersäure quantitativ nach. Unter stetem Umschütteln und jedesmaliger guter Kühlung giebt man endlich portionenweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis nur noch ein kleiner Rest von ungelöstem Kalk übrigbleibt, und filtriert von diesem und der ausgeschiedenen Kohle ab.

Ätzkalk und Kohlenrückstand werden mit heißem Wasser gut ausgewaschen, und man achte besonders darauf, daß die Flüssigkeit vor dem Abfiltrieren beim Stehenlassen absolut farblos erscheint, und die Kolbenluft nicht mehr nach Jod riecht. Durch einen allmählich erfolgenden Zusatz der Säure, stetiges Verschlossenhalten des Kolbens und hinreichend langes Umschütteln ist jeder Verlust auch nur von Spuren Jod leicht und völlig zu vermeiden. Das Filterpapier selbst darf beim Abfiltrieren keinen bläulichen Ton annehmen, weil dieses auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutet. Hat man etwas zu viel Salpetersäure hinzugefügt, so läßt sich dieser Fehler wieder ausgleichen durch erneute Zugaben von überschüssigem Ätzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit, wobei fleißig umzuschütteln ist. In dem erhaltenen Filtrat werden jetzt die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen konzentrierter Salpetersäure und 10prozentiger Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren und bis zum völligen Zusammenballen des Halogensilbers erwärmt und abfiltriert.

Sind im Analysenmaterial mehrere Halogene vorhanden gewesen, so giebt man das auf einem kleinen Filterchen gesammelte und ausgewaschene Halogensilber samt Papier noch naß in einen Silbertiegel und schmilzt es darin mit 5—6 g chemisch reinem Ätznatron bis zum ruhigen klaren Fluß zusammen, wobei die organische Substanz völlig mit verbrannt wird. Ist der Tiegel wieder erkaltet, so nimmt man die Schmelze mit Wasser, am besten unter Erwärmen im Wasserbade, auf und führt nun die quantitative Trennung



nach der Methode aus, wie sie von JANNASCH und KÖLITZ<sup>1</sup> beschrieben worden ist. Ehe sie den Gedanken hatten, das Papier in der Natronschmelze zu verbrennen, was wider Erwarten extrahierten sie das vom Chlorbromsilbergemisch möglichst mit warmem Ammoniak und trockneten diese Auflösung im Wasserbad ein. War gleichzeitig auch Jodsilber da, so mußte natürlich Ammoniak behandelte Filter verascht und der Rückstand in reines Silber verwandelt, und zwecks späterer Hinzurechnung für sich ge-

nommen. Dieser Arbeitsweise restierende Ätzkalk hat sich ihnen stets als hinderlich erwiesen, gleichgiltig ob derselbe ungelöst zurückblieb, oder stark salpetersaure Flüssigkeit wieder im Überschuss zuwar.

Wenn jodhaltiges Analysenmaterial anbetrifft, so sei hier noch be- hingewiesen, daß es beim Erhitzen mit Kalk zur Entstehung Calcium Veranlassung giebt, das schlecht weiter zu verarbeiten wird man daher lieber das Erhitzen mit Kalk vermeiden. Wie titative Bestimmung und auch die von Chlor und Brom mittels führt, soll sich deshalb hier anschließen.

#### oxydverfahren zur Bestimmung der Halogene.

Nämlich, worauf KOPP<sup>2</sup> zuerst ernstlich hingewiesen hat, die durch Glühen mit Eisenoxyd bestimmen. KLOBUKOWSKI,<sup>3</sup> der Bearbeitung der Methode verdient gemacht hat, hat ihr folgende

Ein schwer schmelzbares Rohr von 60 cm Länge und 5 bis 6 cm Weite wird einseitig zugeschmolzen. Die zu analysierende Substanz mit reinem Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisen in der Luft erhält, in einem Porzellanmörser gemischt, und das Gemisch in einen kleinen Trichter in die Röhre gebracht, so daß die Substanz das zum Nachspülen verwendete Eisenoxyd eine Länge von 5—10 cm einnimmt. Darauf schiebt man aus ziemlich dünnem Klavierdraht einen Korken hinein, welche ebenfalls eine Länge von 20—25 cm einnimmt und schließt schließlich den übrigen Raum der Röhre mit entwässertem Wasser ab. Man läßt später fast den ganzen mit Soda gefüllten Teil der Röhre dem Verbrennungsofen herausragen. Zuerst bringt man die Röhre zum Glühen und erhitzt dann allmählich die hinteren Partien. Nachdem auch dieser Teil 5—10 Minuten in Glut gewesen ist, ist die Verbrennung vollendet. Sobald die Röhre genügend erkaltet ist, zieht man sie aus dem Ofen, wischt sie schnell äußerlich (vielleicht mit einem feuchten Lappen) ab, verschließt sie mit einem Finger und taucht ihr zu- Ende in ein hohes zu einem Fünftel mit kaltem Wasser gefülltes Glas ein. Bei der nötigen Vorsicht zerspringt die Röhre zu- und das Wasser umherspritzt, während das Eisenoxyd mit den Halogenen in das Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen kalten

Teil spült man die Soda mit Wasser hinunter. Schließlich soll das Volumen der Flüssigkeit 100—150 ccm betragen. Sie kommt 30—40 Minuten in ein kochendes Wasserbad und wird filtriert. Im Filtrat bestimmt man sodann das Natriumchlorid, -bromid oder -jodid mit Silbernitrat. Die angegebenen Analysenzahlen sind sehr befriedigende. Die Eisenrollen darf man nicht fortlassen, wie sich KLOBUKOWSKI durch besondere Versuche überzeugte. TOLLENS und WIGAND<sup>1</sup> haben 14 Jahre später die Methode mit bestem Erfolge zur Bestimmung des Jods im Dijodhydrin des Pentaerythrits  $C_5H_8(OH)_5$  verwendet, nachdem sie mit dem CARIUSSchen Verfahren wechselnde meist zu hohe Resultate bekommen hatten.

#### e) Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.

HENRIQUES<sup>2</sup> bestimmt den Schwefel in Substanzen wie Kohle, Asphalt, Nahrungsmittel, aber auch in den Thioderivaten des  $\beta$ -Naphthols<sup>3</sup> nach folgender Methode, die wohl für leichtflüchtige und schwefelarme Substanzen wie Erdöle etwas modifiziert werden müßte.

In ein äußerlich unglasiertes Porzellanschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 ccm Inhalt, welches etwa 10 ccm reine konzentrierte Salpetersäure enthält und mit einem Uhrglase bedeckt ist, giebt man auf dem Wasserbade 1 g der feinverteilten Substanz so allmählich, daß keine zu stürmische Reaktion eintritt. Ist diese vorüber, so erwärmt man noch einige Zeit, wischt das Uhrglas mit wenig Filtrierpapier, das man in die Schale giebt, ab, fügt noch 20 ccm Salpetersäure zu, und verjagt die Säure möglichst durch Abdampfen. Den Rückstand verrührt man mit einem Gemenge von Soda und Salpeter im Verhältnis von 5 zu 3, überschichtet hierauf mit letzterem, so daß ca. 5 g von ihm zur Anwendung gelangen und erhitzt nun zur Vertreibung der Kohlen-säure zunächst auf dem Wasserbade, worauf man die Temperatur mit einer Bunsenflamme sehr vorsichtig steigert. Während dieser Operation muß die Schmelzschälchen gut bedeckt sein, am besten mit einer zweiten Porzellanschale, mit der Hohlseite nach unten. Sollte Verpuffung eintreten, so bleiben weggeschleuderte Teile in der Deckschale, und können nachträglich in dieser mit Sodasalpeter geschmolzen werden. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heißem Wasser, und fällt die Schwefelsäure im Filtrat in üblicher Weise.

GABRIEL<sup>4</sup> mußte für die Schwefelbestimmung im  $\mu$ -Methylmerkapto-o-thiazolin

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N} \end{array} \rangle \text{C.S.CH}_3, \text{ welches } 48,12\% \text{ Schwefel enthält, so verfahren,}$$

daß er die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzte, die erhaltene Flüssigkeit eindampfte, mit Pottasche abkühlte, eindunstete und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolz. Unterliefs er des Verschmelzen, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels, nämlich 25,04%, in Schwefelsäure verwandelt, die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen. In ähnlicher Art ist dieses Verfahren übrigens bereits vor langer Zeit von ARENDT<sup>5</sup> für die Bestimmung des Schwefel-

<sup>1</sup> Ann. 265. 330 (1891). — <sup>2</sup> Z. A. 40. 48. — <sup>3</sup> B. 27. 2993.

<sup>4</sup> B. 22. 1154. — <sup>5</sup> Wachstum der Haferpflanze. Leipzig 1857. Seite 28.



chten organischen Substanzen beschrieben und empfohlen

lgehalt nichtflüchtiger Verbindungen kann man natürlich  
schmelzen mit Kaliumchlorat, oder Salpeter und Kalium-  
felsaures Salz überführen und in dieser Form alsdann be-

GER<sup>1</sup> führt bei den meisten, aber nicht bei allen, weniger  
haltigen Verbindungen auch folgende Methode zum Ziel,  
ch wie das Natriumsuperoxydverfahren des nassen Weges

ne Verbindung wird mit  $1\frac{1}{2}$ —2 g Kaliumpermanganat und  
hydroxyd in einen Kolben von  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt gebracht, der  
ler trägt. Durch seine obere Mündung werden 25—30 ccm  
und hierauf wird er 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Er-  
keit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein  
d nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen  
er Gasentwicklung so lange weiter erwärmt, bis die Flüssig-  
. Man spült nun den Inhalt des Kolbens in ein Becher-  
Schwefelsäure mit siedender Chlorbariumlösung.

ch der Schwefel vieler Substanzen so oxydieren, daß man  
st, und in kleinen Mengen Permanganat zugiebt, bis die  
ativ geworden ist.

### Veraschen organisierter Stoffe.

in der geringen Menge von Salzen mit anorganischer feuer-  
wie sie zur quantitativen Analyse dieser Salze nötig ist,  
hne viele Mühe im Platin- oder Porzellantiegel erreichen,  
nötigen Angaben hierzu bei der Besprechung dieser Salze  
etwas anders liegt schon die Veraschung explosiver Salze.  
eftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu  
vor dem Veraschen in nichtexplosive Verbindungen über-  
n, indem man sie nach dem Wägen vor dem Glühen mit  
eralsäure oder Bromwasser u. s. w. im Tiegel abraucht.  
e z. B. das explosive diazoäthansulfosaure Kalium durch  
erdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und konnte  
stand wie gewöhnlich glühen.

wierigere Aufgabe ist die Bestimmung des Aschengehaltes  
tiger Gemische. Fest steht, daß man in vielen Fällen durch  
n einer offenen Schale ihren Kohlenstoff nicht vollkommen  
omit auf diesem Wege keine weiße Asche erzielen kann.  
Alkalisalze umhüllen einzelne Kohleteilchen und schützen  
er Verbrennung. Ebenso ist es nicht zu empfehlen, den  
it Ammoniumnitrat (GORUP BESANEZ), mit Hilfe von Sauer-  
schmelzen mit Soda und Salpeter (STAHEL) zu verbrennen,  
tel bringen anderweitige Gefahren (Spritzen) oder Unbequem-

lichkeiten (die bedeutende Quantität Soda und Salpeter) mit sich, wenn man einigermaßen große Mengen einzuäschern hat. Für eine genaue Bestimmung des Aschengehaltes ist eine Verbrennung mit Salpeter allein ebenfalls unbrauchbar. Durch Glühen, und besonders starkes Glühen, erhält man bei derartigen Zusätzen auch Verluste an Asche, denn Chloralkalien verflüchtigen sich dabei. Überdies erreicht man öfters selbst durch starkes und langes Glühen, so empfiehlt GRAANBOOM<sup>1</sup> 6 Stunden, kein völliges Weissbrennen.

Wir lassen hier jetzt zuerst RITTHAUSEN'S<sup>2</sup> Spezialmethode zur Aschebestimmung in Eiweissstoffen folgen. Während die Kleberproteinstoffe sich auf gewöhnliche Weise veraschen lassen, ist das nämlich bei Pflanzencasein und ähnlichen Stoffen nicht möglich, weil bei ihrem Veraschen die mit anorganischen Bestandteilen umschmolzenen letzten Reste des Kohlenstoffs nicht verbrennen. Nachdem sich der Zusatz von Kupferoxyd und Eisenoxyd sehr wenig brauchbar erwiesen hatte, zumal es sehr schwer ist, den reduzierten Teil der Oxyde wieder zu oxydieren, erzielte er befriedigende Resultate bei Anwendung von phosphorsaurem Calcium, welches leicht völlig rein dargestellt und wasserfrei geglüht werden kann. Mit einer gewogenen Menge des frisch ausgeglühten Calciumsalzes wird ein bekanntes Gewicht des fein gepulverten Caseins im Platintiegel innig gemischt und danach längere Zeit erst sehr gelinde bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanz erhitzt, alsdann bei mässiger Hitze geglüht, zuletzt mit lose aufgelegtem Deckel, bis die letzte Spur von Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiss ist. Dieses lässt sich bei einiger Übung leicht entscheiden. Die Gewichtszunahme des Rückstandes von phosphorsaurem Calcium ergibt die Menge der Phosphorsäure und der sonstigen Aschenbestandteile, da bei der Verbrennung weder Kohlensäure zurückbleibt, noch auch Phosphorsäure sich verflüchtigt, sondern letztere vollständig zurückgehalten wird. Man kann das phosphorsaure Calcium leicht völlig rein und frei von Kohlensäure erhalten, und dieselbe Menge lässt sich zu einer Reihe von Bestimmungen verwenden. Das Calciumphosphat wird vor jeder Bestimmung frisch ausgeglüht, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann rasch gewogen, die fein gepulverte Substanz aufgeschüttet, ihr Gewicht bestimmt, und das Ganze mit einem Platinstäbchen gut gemischt. Die leicht vor sich gehende Verbrennung erfordert wenig Aufsicht.

BEMMELEN<sup>3</sup> hat dann eine ausführliche Methode angegeben, die recht umständlich und trotzdem nicht sehr zuverlässig ist. Die sehr schwierige Aufgabe des Veraschens organisierter Stoffe ist jedoch nunmehr unter Berücksichtigung der zahlreichen hierauf bezüglichen Vorschläge in der neuesten Zeit von WISLICENUS<sup>4</sup> ihrer wohl fast endgültigen Lösung zugeführt worden. Er greift dabei auf den Vorschlag von WACKENRODER,<sup>5</sup> die Substanz unter Zugabe von Calciumacetat einzuäschern, zurück. Essigsaures Calcium ist dem salpetersauren Calcium vorzuziehen, weil dessen Verwendung leicht Verpuffung und Materialverlust veranlasst. Die Lösung des essigsauren Calciums muss natürlich völlig frei

<sup>1</sup> *Dissertation*. Amsterdam 1881.

<sup>2</sup> *Die Eiweissstoffe der Getreidearten u. s. w.* Bonn 1872. Seite 239.

<sup>3</sup> *Z.* 7. 505. — <sup>4</sup> *Z. A.* 40. 441. — <sup>5</sup> *Ar.* 2. 58. 9.

in. SCHUTTLEWORTH<sup>1</sup> fällt deshalb aus einer Lösung von Säure zuerst das Eisen mit Chlorkalklauge, und dann durch Oxalsäure körniges Calciumoxalat, welches gut gewaschen, in der Muffel geglüht wird. Darauf löst man den Kalk in dünner Essigsäure und bestimmt nach Herstellung eines Nepheloms den Kalkgehalt analytisch. Durch Verdünnen bringt man den Kalkgehalt von ca. 0,2 g CaO in je 20 ccm. Dieser Zusatz hat den Vorteil, daß hernach die Asche völlig durch Salzsäure löslich wird, und daß die Austreibung flüchtiger Metalloide durch Kieselsäure-Kohlereduktion vermieden wird. Dieses letztere wird sicherstens von vornherein basisches Material im Überschuß vorhanden sein, mit der Calciumacetatlösung gleichzeitig analysenreines Kalkmilch zugegeben wird, obgleich in einiger Zeit Absättigung eintritt, und zweitens die Trockensubstanz vor dem Schwelen flüssig durchtränkt ist.

Die erste Phase der Veraschung, die Verkohlungsphase, verläuft ruhig und völlig verlustlos. Die zweite Phase, die Verbrennung, ist weit unangenehmere Schwierigkeiten, nämlich die völlige Bekohlung und die Vermeidung jeder Verflüchtigung von Aschenbestandteilen. Die vollkommene Verbrennung gelingt bei Pflanzenasche leicht. Man kann in scheinbar gut durchgebrannter Asche mit dem Mikroskop häufig noch Kohlepartikeln erkennen, auch wenn man sich vorsichtiges Erhitzen vermieden hat. Mit dem Zusatz der genannten Oxydationsmittel hat auch WISLICENUS keinen Erfolg, aber mit dem von ihm zuerst für diesen Zweck verwendeten Natriumperoxyd.

Natriumperoxyd ist in vorzüglicher Reinheit im Handel. Zur Kontrollierung nimmt man eine Probe mit reinem Platinmohr, wobei die ursprüngliche schwach saure Reaktion verschwinden muß. Nach dem Zugabe von Salzsäure und Zusatz von Bariumchlorid bekommt man dann eine trübe, also bedeutungslose Trübung. Man verwendet es, weil dadurch wird seine lebhaftere Zersetzung durch basische Aschenbestandteile. Dieses reinlichste aller Oxydationsmittel reduziert gleichzeitige Superoxyde, überladet also die Asche nicht mit Sauerstoff im günstigsten Sinne ausgleichend. Man verfährt am besten, wenn man nach möglichst weitgehender Verbrennung der Kohle, Spuren von Kohle enthaltende Asche mit etwas 3 prozentiger Salzsäure versetzt, ein wenig damit quellen läßt, von neuem etwas von Salzsäure zusetzt und auf dem Sandbade langsam eintrocknet. Bei dem nun folgenden vorsichtigen Erhitzen verglimmen die letzten Aschenbestandteile ruhig und gefahrlos, eventuell nach einer Wiederholung. Die Asche bleibt in einem gleichmäßigen aufgelockerten Zustande. Vom Natriumperoxyd geht hierbei nur wenig wirkungslos verloren. Es dringt es bis zur eingeschlossenen Kohle, und der Sauerstoff scheint in lockerer Bindung in der Asche zu bleiben.

Ein wichtiger Fehler, daß beim Veraschen Verflüchtigen und Verlust einzelner Bestandteile durch andere eintritt, kann auch nach

, versteift. Die äußere Rille *a* versteift den Rand und bildet das Schalenrand. Die zweite *b* nach unten gewölbt, trägt den Zylinder *c* umgelegtem Rand, welcher nahezu an die Schalenwand anschliesst den ringförmigen Raum *d* bildet, in welchem die zuströmende und vorgewärmt wird. Infolge dieser Anordnung strömt sie von *e* aus ruhig und gleichmäÙig auf das Material, wirbelt also die fort. Dem Ausgangsschnabel der Schale entspricht eine Aus-Deckel, und ist dadurch eine Öffnung gegeben, um der ein-uft Sauerstoff beimischen zu können.

linder *c* ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann ff *h* leicht durch eine Drehung eingesetzt und zur Reinigung men werden. In dem dadurch gebildeten Raume *e* setzen ssene Aschepartikel wieder ab. Die Verbrennungsgase entweichen Röhrchen *i*, in welches ein Saugrohr aus Jenenser Glas dicht geschoben wird, wozu das Ende ganz leicht konisch ausgezogen Glasrohr trägt einen kleinen Kühler *k* und stellt die Verbindung aschgefäÙs *w* und durch dieses mit dem Saugapparat her. Das len versehene WaschgefäÙs eignet sich für die schnellziehenden zerlegt sie auf das Beste und hält zerstäubte Flüssigkeitsteilchen zurück. Man beschickt es zu einem Drittel mit Kalkmilch oder schen bzw. Karbonatlösungen. Es wird in ein Gestell eingespannt, n den Kühler beweglich läÙst, um, an diesem anfassend, von Zeit i Deckel zum Beobachten und Umrühren der Asche von der heben. Zum Wenden der Asche kann man durch den Schnabel einen nach der Schalenwand gebogenen Platindraht einlegen.

rwendung der Lösung des essigsauren Calciums bei der Bereitung gestaltet sich folgender Art. Z. B. werden 5—6 g gemahlenes in der vorher gewogenen Platinschale mit 20 ccm der Lösung rem Calcium und genug destilliertem Wasser, um die ganze hmäÙig zu befeuchten, gemischt und darauf in einem Wasserbade uf andere Weise bis zum Trockenwerden des Inhalts erhitzt, wo- hale stärker erhitzt wird, bis das Material in Asche verwandelt ren von Kohle, Kohlensäure und der Gehalt an CaO der hinzu- ccm essigsaure Calciumlösung werden hernach von der so er- hasche abgezogen, damit man das Gewicht der kohlefreien oder rhält.

antität der Calciumacetatlösung, welche für ein bestimmtes Ge- einer Substanz nötig ist, wird durch Versuche festgestellt. Ein schadet nichts. Z. B. fanden TOLLENS und SCHUTTLEWORTH, daÙ 3,1227 g Kleeheu nicht genügend waren, infolgedessen wurden sten Probe von 3,8588 g 40 ccm zugesetzt, und diese erwiesen sich end, um Schmelzen der Asche zu verhindern. Die Menge des iumoxyds scheint hauptsächlich von der relativen in der Asche Menge Kieselsäure und Alkali abzuhängen.

Dunkelrotglut wird im folgenden verstanden, daÙ der ganze Boden in der die Asche hergestellt wird, auf diese Weise erhitzt wird. r Anwendung des Apparates verfährt man im allgemeinen am

der gewöhnlichen Methode der Aschenbestimmung verflüchtigen sich oder weniger die Chloride.

Bei der gewöhnlichen Methode der Veraschung nötige Zeit ist lang und ermüdend. Bei Benutzung der besprochenen Apparate mit Zusatz von Calciumacetatlösung kann dagegen eine Substanz länger als 4 Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verwendet werden.

Im Schluß noch eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Eisens, wie sie namentlich bei Nahrungsmittelanalysen häufig ist. Die Bestimmung des Eisengehalts in Pflanzen- und Tierasche ist wegen der kleinen Mengen, um die es sich handelt, eine, sich nach den für die Eisenbestimmung allgemein üblichen Methoden, sehr zeitraubende Arbeit. Es sind deshalb eine ganze Anzahl Methoden vorgeschlagen worden. Doch hat RIPPER<sup>1</sup> gezeigt, daß diese nicht unverlässig sind. So fand er in 100 ccm Apfelwein nach drei Methoden 0,0124 %, 0,0168 % und 0,0270 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , während die volumetrische sowie seine sogleich zu beschreibende Methode übereinstimmend 0,0206 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ergaben. Sie ist von ihm ausführlich begründet, besteht darin, daß die vollständig weiß gebrannte Asche in dem Verfaß mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht, und die Porzellanschale mit wenig Wasser übergespült wird. Zu dieser Asche werden 3—4 ccm salpetersäurefreies Wasserstoffsuperoxyd gesetzt, wofür ein Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Die erhaltene Krystallmasse enthält alles Eisen als Eisenchlorid, wird mit 0,3 ccm Salzsäure 10 % durchtränkt und in ein ca. 150 ccm fassendes Becherglas überführt. Mehr als 20 ccm dürfen hierzu nicht gebraucht werden. In dieses Glas werden 1—5 g festes Jodkalium eingebracht, das Bechergläschen wird mit einer Uhrglase bedeckt, und auf einer Asbestplatte 5—10 Minuten aufsteht. Innerhalb dieser Zeit ist, wie er gezeigt hat, alles Eisenchlorid in Jodid übergeführt. Das ausgeschiedene Jod wird nach Zusatz von Stärkekleister und kaltem destilliertem Wasser mit  $\frac{n}{100}$  unterschwefligsaurem Natrium titriert. Zeiterfordernis 2 Stunden.

# Register.

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

- Abdampfen von Äther 10.  
Abdichten von Hähnen 50.  
Abpressen von Niederschlägen 103.  
Absoluter Alkohol 110.  
Absorptionsmittel für Äther 205.  
Absorptionsflaschen für Halogenwasserstoff 311.  
Absprengen von Glas 174.  
Abtönen von Reaktionen 227. 613. 643. 964. 1040. 1164.  
Abweichendes Verhalten von Chlor und Brom 324.  
Aceton als Krystallisationsmittel 107.  
— — Extraktionsmittel 144.  
Acetylchlorid für Acylieren 233.  
— — Chlorieren 349.  
— — Kondensieren 586.  
Acylieren, Wert des, im allgemeinen 221.  
Aldehyde, Abscheiden der 792.  
— und Ketone, Verhalten gegen Bisulfit 1122.  
Aldehydgruppen, Festlegen von 218. 835.  
Aldoxime 220.  
Alkaloide, Ausschütteln der 13.  
— Darstellen der 488.  
Alkohol, absoluter 111.  
— für Ausschütteln 14.  
— — Lösen 105.  
— Reinigen des 112.  
Aluminiumamalgam 112.  
Aluminiumchlorid als Bromüberträger 304.  
— für Kondensieren 587.  
— — Verseifen 1171.  
Amidoguanidinabkömmlinge 254.  
Amidosäuren, Abscheiden der 441.  
Ammoniak in Einschlussröhren 82.  
Amylalkohol für Ausschütteln 6.  
— — Krystallisieren 109.  
—, Reinigen des 12. 980.  
Amylnitrit für Diazotieren 513.  
— — Oxydieren 799.  
Anthracen, Reinigen des 125.  
Arsensäure für Estergewinnung 569.  
— — Oxydieren 800.  
Asbestfilter 100.  
Äther, absoluter 108.  
— für Ausschütteln 6.  
— — Krystallisieren 109.  
Aussalzen 133.  
Ausschütteln, Reagentien zum 6.  
Auswaschen von Niederschlägen 102.  
Autoklaven 84. 87.  
Bariumhydroxyd für Kondensieren 609.  
— — Verseifen 1157.  
Barometer 168.  
Benzalverbindungen 244.  
Benzol für Ausschütteln 6.  
— — Krystallisieren 115.  
Benzoylchlorid, Beschaffenheit des 234.  
Benzylidenverbindungen 246.  
Beschlagen von Retorten 36.  
Blausäure, Arbeiten mit 76.  
Bleiacetat für Entfärben 91. 459.  
Bleioxyd für Oxydieren 805.  
— — Verseifen 1156.  
Bleisuperoxyd für Oxydieren 807.  
— — Elementaranalyse 1198.  
Boraxlösung zum Vermeiden von starken freien Säuren 397. 495.  
Braunstein für Chlorentwickeln 327.  
— — Oxydieren 810.  
Brom, Abwägen des 283.  
— für Bromieren 285.  
— — Oxydieren 822.  
—, Reinigen des 282.  
Bromwasserstoff für Bromieren 319.  
— — Verseifen 1166. 1179.  
Brucinsalze für Reindarstellungen 438.  
Centrifugieren 9.  
Chlor für Chlorieren 80. 329.  
— — Oxydieren 828.  
Chlorcalcium für Kondensieren 612.

- trocknen 178. 211.  
 rieren 352.  
 schütteln 6.  
 m 116.  
 überträger 306.  
 ger 348.  
 n 697.  
 o.  
 16.  
 mung 149.  
 7.  
 iolischer Kalilauge 943.  
 malgam 947.  
 chlorid 588.  
 o  
 scher Silberlösung 927.  
 rat 456.  
 d 806.  
 stoff 281.  
 7.  
 säure 435.  
 kständen 418.  
 off 412. 432.  
 099.  
 chlorit 356.  
 nmlegierung 106.  
 ulfat 574.  
 il 1061.  
 r 360.  
 hlenensäure 1212.  
 lgam 988.  
 rosulfit 1000.  
 ylat 145.  
 881.  
 l 479.  
 rz 881.  
 lückständen 479.  
 e, wasserfrei 723.  
 7.  
 81.  
 Säure 1023.  
 rem Ammon 1113.  
 .112.  
 rensäure 929.  
 rid 382.  
 er Säure 356.  
 1032.  
 kondensieren 613.  
 ngen 448.  
 . 55. 58.  
 i.  
 f.Reindarstellungen 247.  
 61.  
 sargrupp  
 2. 1206.  
 Eisenchlorid als Bromüberträger 304.  
 — — Chlorüberträger 346.  
 — — Jodüberträger 405.  
 — für Kondensieren 619.  
 — — Oxydieren 839.  
 Eisenoxyd für Oxydieren 843.  
 — — Analyse 1229.  
 Eisessig für Acylieren 239.  
 — — Kondensieren 622.  
 — — Krystallisieren 117.  
 — — Verseifen 1170.  
 Entfärben von Flüssigkeiten 59.  
 Entwässern von Flüssigkeiten 210.  
 Essigester für Ausschütteln 6.  
 — — Lösen 105.  
 Essigsäureanhydrid für Acylieren 228.  
 — — Kondensieren 623.  
 Exsiccatoren 204.  
 Extraktionsapparate 14. 15.  
 Farbstofflösungen als Indikatoren 439.  
 Fäulniswirkung 278.  
 Festlegen von Atomkomplexen 218. 793.  
 Filtrieren 96.  
 Fleischbrei, Trocknen von 209.  
 Fraktionieren 21. 31. 60.  
 Fuchsin 800. 897. 903. 1095.  
 Gasdruckregulator 78.  
 GATTERMANNsche Reaktion 360.  
 Mahnfett 50.  
 Harn 8. 91. 94. 235.  
 Harze, Verschmelzen von 261.  
 Heber 95.  
 Heißdampftrichter 99.  
 Heißluftmotor 6.  
 Hydroxylgruppen, Festlegen der 218. 529.  
 Indigo 275. 278. 629. 900. 922. 925. 929.  
 1091. 1184.  
 Indoxylechwefelsaures Kalium 575.  
 Infusorienerde für Klären 93.  
 — — Reaktionsverstärken 584. 1079.  
 Jod als Bromüberträger 306.  
 — — Chlorüberträger 347.  
 Jodaustausch gegen Chlor und Brom 415.  
 Jod für Jodieren 389.  
 — — Oxydieren 844.  
 Jodwasserstoff für Jodieren 412. 418.  
 — — Reduzieren 966.  
 — — Verseifen 1167. 1190.  
 Jodwiedergewinnung 418.  
 Kaliumbisulfat für Trocknen 210.  
 — — Vereatern 537.  
 — — Kondensieren 627.  
 — — Sulfonieren 1095.  
 Kaliumferricyanid für Oxydieren 846.  
 — — Fällungen 451.



- Kaliumhydroxyd** für Kalischmelzen 266.  
 — — Kondensieren 629.  
 — — Oxydieren 850.  
 — — Trocknen 210.  
 — — Verseifen 1158. 1178.  
**Kaliumkarbonat** für Acylieren 222.  
 — — Kondensieren 632.  
 — — Trocknen 210.  
**Kaliumpolysulfat** für Sulfonieren 1096.  
**Kaliumpyrosulfat** für Esterifizieren 574.  
 — — Sulfonieren 1098.  
**Kaliumsalze**, Reaktionsfähigkeit der 535. 539. 629.  
**Kalk** für Analyse 1227.  
 — — Verseifen 1157.  
**Kältemischungen** 104.  
**Kathodenlicht** als Indikator 63.  
**Kautschukstopfen** 55.  
**Ketoxime** 220.  
**Kieselgur** 93. 584. 1079.  
**Klären** von Flüssigkeiten mit Lehm 94.  
**Kochen** von Äther 16.  
**Kolieren** 101.  
**Kolonnenaufsätze** 28.  
**Krystallinfektion** 129.  
**Krystallisieren** nahestehender Derivate 181.  
**Kühler** 20. 33. 35. 166.  
**Kupferoxyd** für Elementaranalyse 1189.  
 — — Oxydieren 879.  
**Kupferpulver** für Bromieren 309.  
 — — Chlorieren 360.  
 — — Jodieren 410.  
**Kupfersulfat** für Trocknen 210. 1124.  
 — — Oxydieren 879.  
  
**Laktylieren** 241.  
**Lösungsmittel** 105. 135.  
**Lösungen** von Alkalisalzen als Lösungsmittel 141.  
**Luftbäder** 20.  
**Luftpumpen** 48.  
  
**Magnesiummethylat** 474.  
**Manometer** 52.  
**Metallbäder** 19.  
**Methylalkohol** 110. 115. 145.  
**Methylgruppen**, Einfluß der 797. 1174.  
**Mischkrystalle** 129.  
**Molekulargewichtsbestimmungen** 147.  
  
**Nahestehende Derivate**, Verwendung als Ausgangsmaterial 218. 316.  
**Naphtalin** für Krystallisieren 117.  
**Natrium**, Beseitigen von Resten 976.  
 — für Kondensieren 637.  
 — — Reduzieren 974.  
 — — Trocknen 210.  
 —, Nutzbarmachen von Resten 976.  
**Natriumamalgam** für Kondensieren 639.  
 — für Reduzieren 988.  
  
**Natriumäthylat** für Acylieren 226.  
 — — Kondensieren 643.  
 — — Verseifen 1164.  
**Natriumhydroxyd** für Kondensieren 645.  
 — — Natronschmelzen 267.  
 — — Trocknen 210.  
 — — Verseifen 1158. 1178.  
**Natriummethylat** für Kondensieren 655.  
 — — Reduzieren 1001.  
**Natriumpresse** 975.  
**Natriumsuperoxyd** für Oxydieren 895.  
 — — Analyse 1226.  
**Natriumzinn** 201.  
**Natronkalk** für Oxydieren 896.  
 — — Analyse 1192. 1221.  
**Nitriersäure** 731. 909.  
**Nitrobenzol** für Krystallisieren 117.  
 — — Oxydieren 897.  
**Nitrogruppen**, Beweglichkeit von 1174.  
 — Einwirkung von Ammoniak 82.  
 — — — schwefliger Säure 1115.  
**Nutsche** 98.  
  
**Ölbäder** 19. 88.  
**Osmotischer Druck** 148.  
**Oxalsäure** für Kondensieren 656.  
 — — Reduzieren 1002.  
  
**Palladiumwasserstoff** für Oxydieren 279.  
 — — Reduzieren 1003.  
**Perkinsche Synthese** 640.  
**Phenylhydrazinderivate** 254.  
**Phenylhydrazin** für Reduzieren 1005.  
**Phosgen** für Chlorieren 362.  
 — — Esterifizieren 538.  
 — — Kondensieren 613.  
**Phosphor** für Bromieren 310.  
 — — Jodieren 405.  
 — — Reduzieren 1008.  
**Phosphoroxychlorid** für Chlorieren 362.  
 — — Esterifizieren 533.  
 — — Kondensieren 662.  
**Phosphortrichlorid** für Chlorieren 377.  
 — — Esterifizieren 537.  
 — — Kondensieren 664.  
**Phosphorpentachlorid** für Chlorieren 347. 364.  
 — — Esterifizieren 536.  
 — — Kondensieren 662.  
**Phosphorpentaoxyd** für Trocknen 210.  
 — — Kondensieren 662.  
**Pyridin** für Acylieren 222.  
 — — Esterifizieren 525.  
 — — Kondensieren 664.  
 — — Krystallisieren 119.  
**Phenol** für Ausschütteln 6.  
 — — Krystallisieren 118.  
  
**Quecksilberoxyd** für Oxydieren 391. 903. 1215.

- von Sauerstoff in Al-  
 oingruppen 220.  
 en Halogene 429. 531.
- Analysen 1223.  
 1 539.  
 en 458.  
 4.  
 05.  
 70.  
 für Diazotieren 500.  
 1 756.  
 n 905.  
 men aus Reaktions-  
 581. 639. 664.  
 877.  
 n 539.  
 n 664.  
 167. 1180.
- aktion 309. 358. 784.  
 n konzentrierter 722.
- sche Reaktion 222. 235.  
 t von Gruppen 218. 793.  
 1 Nachbargruppen 370.
- f für Ausschütteln 6.  
 ren 119.  
 Chlorüberträger 306.  
 tel 105. 520.  
 en 539.  
 en 677.  
 914. 1089.  
 1079.  
 10.  
 169. 1182.  
 1204.  
 für Esterifizieren 556.  
 isieren 120.  
 ren 1023.
- — — Sulfonieren 1107.  
 — — — Verseifen 1170.  
 Semikarbazone 250.  
 Semioxamazide 253.  
 Siedeverzug, Verhindern des 202.  
 SKRAUPsche Synthese 690.  
 Stoßen, Vermeiden des 56. 165.  
 Sublimationsapparate 198.  
 Sulfochloride direkt aus Kohlenwasser-  
 stoffen 385.  
 — Verhalten der 532.  
 Sulfosaure Salze als Fällungsmittel 515.  
 518.  
 Sulfuryloxychlorid für Chlorieren 383.  
 — — Sulfonieren 1001.
- Thermometer 25.  
 Thioessigsäure für Acylieren 232.  
 Tierkohle für Entfärben 89.  
 — — Reaktionsverstärkung 1079.  
 Turbine 5.  
 Trockenapparate 204.  
 Trocknen 163. 210.
- Überhitzer 37.  
 Überträger für Brom 303.  
 — — Chlor 344.  
 — — Jod 404.  
 — — Sauerstoff 881. 914.  
 Ungesättigte Verbindungen, Verhalten von  
 297. 356. 400.
- Vakuumdestillation 59.  
 Vakuumkonzentration 208.  
 Vakuumexsiccatoren 206.
- Woonsches Metall 19.
- Zinkstaub für Kondensieren 709.  
 — — Reduzieren 1031.  
 — gegen Siedeverzug 1216.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg.**

---

# **Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie.**

Als Einführung in die Anschauungen der modernen Chemie

bearbeitet von

**Dr. Carl Arnold,**

Professor der Chemie an der Königlichen Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.

**1903.** Preis gebunden M. 2.—.

---

## **Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen**

von

**Prof. Dr. W. Meyerhoffer.**

**1902.** Preis M. 1.—.

---

## **Elemente der forensisch-chemischen Ausmittelung der Gifte.**

Ein Hilfsbuch für Studierende und kurzes Nachschlagebuch

von

**Dr. Joseph Klein.**

**Zweite verbesserte Auflage.**

**1902.** Mit zehn Abbildungen. Preis gebunden M. 2.50.

---

*Früher erschienen:*

## **Repetitorium der Chemie.**

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen

sowie des

**„Arzneibuches für das Deutsche Reich“**

und anderer Pharmakopöen,

namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von

**Dr. Carl Arnold,**

Professor der Chemie an der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.

**Zehnte,** verbesserte und ergänzte Auflage. Preis geb. M. 7.—.

Die elfte Auflage erscheint im Sommer 1903.

---

## **Technik der Experimentalchemie.**

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterricht

Von

**Prof. Dr. Rudolf Arendt.**

**Zweite,** umgearbeitete Auflage.

Ein Band mit 878 Abbildungen im Text und einer Figurentafel.

Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.—.

---

## **Die Praxis des Chemikers**

bei Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, Gebrauchsgegenständen und Handelsprodukten.

bei hygienischen und bakteriologischen Untersuchungen

sowie in der gerichtlichen und Harn-Analyse.

Von

**Dr. Fritz Elsner,**

Gerichts- und Nahrungsmittelchemiker.

**Siebente,** durchaus umgearbeitet und wesentlich vermehrte Auflage.

Mit 183 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. M. 14.—.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg.**

---

# **Handbuch** der **organischen Chemie**

von

**Dr. F. Beilstein,**

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,  
Ehrenmitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft.

**Dritte Auflage.**

is brosch. M. 45.—, geb. M. 49.—. Band II Preis brosch. M. 63.—, geb.  
Band III Preis brosch. M. 28.80, geb. M. 32.80. Band IV Preis brosch.  
M. 52.20, geb. M. 57.20.

**Das vollständige Werk brosch. M. 189.—, geb. M. 207.—.**

**Ergänzungsband I Preis brosch. M. 25.20, geb. M. 28.80.**

**Ergänzungsband II (Mai 1903) Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 40.—.**

---

# **Lexikon** der **Kohlenstoff-Verbindungen**

von

**Dr. M. M. Richter.**

**Auflage der „Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen nach deren  
empirischer Zusammenstellung geordnet“.**

*Generalregister zum Beilstein.*

**Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen bildet ein vollständiges Verzeichnis aller  
organischen Verbindungen, geordnet nach den empirischen Formeln. Während die  
Tabelle rund 20000 aufführt und im Beilstein (3. Auflage) etwa 57000  
Verbindungen sind, verzeichnet dieses Lexikon etwa 75000 Verbindungen, mit den beiden  
Bänden**

**100 000 Verbindungen.**

**2 Bände brosch. M. 70.20, geb. M. 78.—.**

**Supplementband I Preis brosch. M. 10.—, geb. M. 13.—.**

**Supplementband II (April 1903) Preis brosch. M. 16.—, geb. M. 20.—.**

---

Von **Professor Dr. Lassar-Cohn** sind ferner erschienen:

**Die Chemie im täglichen Leben.** Gemeinverständliche Vorträge **Vierte** Auflage. Mit 22 Abbildungen im Text. Preis gebunden M. 4.—.

**Einführung in die Chemie** in leichtfaßlicher Form. Mit 58 Abbildungen im Text. Preis M. 4.—. **Zweite** Auflage erscheint Sommer 1903.

**Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle.** 1898. M. 2.—.

**Praxis der Harnanalyse.** Anleitung zur chemischen Untersuchung des Harns. Nebst einem Anhang: **Analyse des Mageninhalts.** **Zweite** Auflage. 1898. M. 1.—.

**Moderne Chemie.** Zwölf Vorträge vor Ärzten gehalten. 1891. M. 3.50.

---

Von **H. Behrens**, Professor an der Polytechnischen Schule in Delft sind erschienen:

**Anleitung zur mikrochemischen Analyse.** **Zweite**, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 96 Figuren im Text. M. 6.—.

**Mikrochemische Technik.** Preis M. 2.—.

**Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen.**

- I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. Preis M. 2.—.
- II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und 3 Tafeln in Farbendruck. 1896. Preis M. 5.—.
- III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. Preis M. 4.50.
- IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. 1897. M. 4.50.

**Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.**

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. Preis gebunden M. 14.—.

